ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BORN-CAMBRIDGE, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, DONNAN-LONDON, DRUCKER-UPSALA, EBERT-KARLSRUHE, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FRANCK-KOPENHAGEN, FREUNDLICH-LONDON, FRUMKIN-MOSKAU, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-ZÜRICH, HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-LÜTTICH, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-DANZIG, KRÜGER-GREIFSWALD, KUHN-KARLSRUHE, LADENBURG-PRINCETON, LANDÉ-COLUMBUS, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-OXFORD, LUTHER-DRESDEN, MARK-WIEN, MECKE-HEIDELBERG, MEITNER-BERLIN, MEYER-GENF, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-LONDON, POLANYI-MANCHESTER, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHEIBE-MÜNCHEN, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SIMON-OXFORD, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-PITTSBURGH, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-GÖTTINGEN, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

BAND 25

MIT 127 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1934 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 25.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im März 1934. Seite

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im April 1934.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben im Mai 1934.



Die Kinetik der Entwässerung von Kupfersulfatpentahydrat in der Abhängigkeit von dessen Darstellungsart und Belichtung.

(Aktive Oxyde und Oxydhydrate. 71. Mitteilung[1]).

Von

Stanislav Škramovský, Richard Forster und Gustav F. Hüttig.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 11. 33).

Es wird die Škramovskýsche Apparatur beschrieben, welche die Gewichtsänderungen eines Körpers automatisch registriert. Für den Reaktionsverlauf XY fest $\rightarrow X$ fest $+ Y$ gasförmig werden die Grundtypen gekennzeichnet. Es wird der Verlauf der Fntwässerung des Kupfersulfat-pentahydrats in der Abhängigkeit von der Herstellungsart, dem Dispersitätsgrad, dem Querschnitt des Reaktionsgefässes, der Strömungsgeschwindigkeit, dem Zusatz von Keimen, der Temperatur und der Art und Dauer der Vorbelichtung untersucht. Es wird versucht die Ergebnisse zu erklären.

I. Experimenteller Teil.

Fig. 1 zeigt die gesamte Anlage der experimentellen Anordnung. Ihr wurde der Apparat von St. Škramovský zugrunde gelegt.

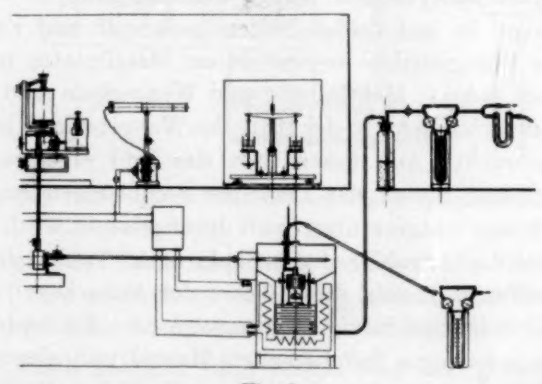


Fig. 1.

[1]) Wir ordnen die vorliegende Arbeit in die Abhandlungsreihe „Aktive Oxyde und Oxydhydrate" ein, da die hier behandelten kinetischen Fragen in engster Beziehung zu folgenden Mitteilungen dieser Reihe stehen: 67. Mitteilung: G. F. Hüttig und F. Kölbl, Z. anorg. Ch. **214**, 289. 1933, Abschnitt 7 (S. 300 bis 306). — 65. Mitteilung: A. Meller und G. F. Hüttig, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 382. 1933. — 57. Mitteilung: G. F. Hüttig und E. Lehmann, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 420. 1932. — 54. Mitteilung: G. F. Hüttig, A. Meller und E. Lehmann, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 1. 1932.

Aus einer Bombe streicht Stickstoff[1]), dessen Geschwindigkeit durch einen Manostaten reguliert und durch ein Kapometer gemessen wird, durch eine Waschflasche, welche eine 46 %ige Schwefelsäure enthält. Diese erteilt dem Stickstoff bei 20° C einen Wasserdampfdruck von 7·6 mm H_2O.

Der Stickstoff wird nun in den Ofen geleitet, in welchem er durch entsprechend durchlöcherte Messingplatten einen langen Weg geführt wird und so auf die jeweilige Ofentemperatur genau erwärmt wird. Nun betritt er, in peripherer Verteilung den Raum, in welchem sich die Substanz befindet. Ein darüber befindlicher Zylinder mit Messingplatten verhindert ein Eindringen der Aussenatmosphäre in den Reaktionsraum. An die obere Öffnung dieses Zylinders schliesst sich eine Leitung, durch welche die Gase aus dem Reaktionsraum abgesaugt werden. Die Absaugegeschwindigkeit wird mit einem Kapometer gemessen.

Die Substanz befindet sich in einem zylindrischen Glasgefäss von den Dimensionen Durchmesser 15 mm, Höhe 10 mm. Dieses Gefäss steht in einem Rahmen aus Aluminiumdraht und dieser hängt an einer langen Glaskapillare, welche mit dem oberen Ende an der rechten Waagschale der analytischen Waage befestigt ist.

Die Waage ist auf beiden Seiten gedämpft und zwar so, dass oberhalb der Waagschalen je eine dünne Metallplatte in ein Gefäss mit Paraffinöl taucht. Metallplatte und Waagschale sind durch einen Drahtrahmen verbunden, In der Mitte des Waagebalkens ist ein kleiner Spiegel angebracht. Auf diesen fällt das Bild einer waagerechten Lichtlinie, erzeugt, indem das Licht der rechtsstehenden Lampe nur durch einen feinen waagerechten Spalt durchgelassen wird. Der Spiegel reflektiert den Lichtstrahl auf die Skala einer Trommel.

Die detaillierte Ansicht dieses Teiles der Apparatur[2]) zeigt Fig. 2. Die Trommel stellt eine runde Filmkassette dar. Sie besteht aus zwei Teilen. Einem äusseren feststehenden Mantel und einem darin sich drehenden Zylinder, um den ein lichtempfindliches Papier gewickelt ist. Im äusseren Mantel ist ein feiner senkrechter Spalt, auf welchen der vom Spiegel reflektierte waagerechte Lichtstrahl auftrifft und so den Film in einem Punkt belichtet, wodurch durch die Drehung des

---

[1]) Der Stickstoff, welcher nur 0·2 % Sauerstoff enthält, wurde uns in zuvorkommender Weise von dem Verein für chemische und metallurgische Produktion, Werk Falkenau a. E., zur Verfügung gestellt. [2]) Hergestellt von Firma Dr. V. und J. Nejedlý, Prag-Vokovice, Husova 76.

Films eine Linie entsteht. Der Spalt kann durch einen umklappbaren Blechstreifen, auf dem sich eine senkrechte Skala befindet, verdeckt werden. Der Antrieb des inneren Zylinders erfolgt durch einen elektrischen Motor. Sechs Zahnradübersetzungen ermöglichen, mit Zuhilfenahme einer vorhandenen Bremsvorrichtung eine Variierung der Filmumdrehgeschwindigkeit von 30 Minuten bis 24 Stunden pro Umdrehung. I, Fig. 2, zeigt die Vorrichtung, durch welche auch die

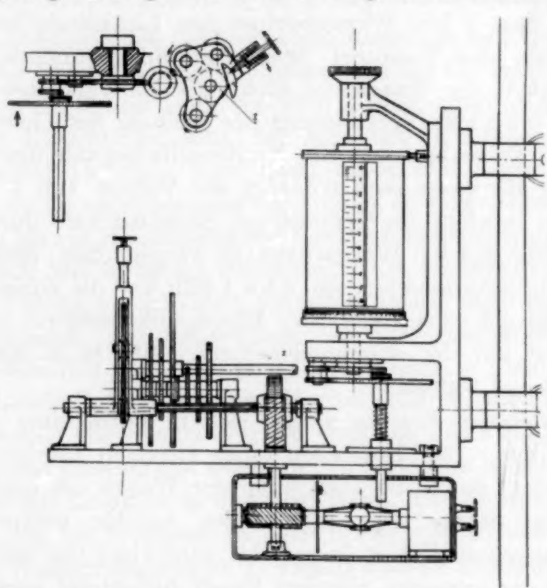


Fig. 2. (Links und rechts ist im Vergleich zu Fig. 1 spiegelbildlich vertauscht).

Dreh-Richtung des Films umgekehrt werden kann. Die Umdrehung der Trommel wird auch durch eine Achse nach unten über ein Kniegelenk (Fig. 1) auf die Temperaturregulation des Ofens übertragen.

Der elektrisch geheizte Ofen besitzt eine sehr genaue Temperaturregulation, nach dem Tschechoslow. Patent 38401[1]) (Metallthermometer, Relaisstrom), welche eine konstant eingestellte Temperatur mit einem Fehler von $\pm 0{\cdot}5°$ hält; ferner kann man durch gleichmässige Drehung des Regulators die Temperatur gleichmässig, d. h. in gleichen Zeiten um gleichviel Grade steigern (bis 180°). Diese gleichmässige Drehung und dadurch die Temperatursteigerung besorgt nun der

[1]) Hergestellt von Firma Josef Kahule, Prag I., 272.

Antrieb der Filmtrommel; und zwar entweder im gleichen Verhältnis mit der Filmumdrehung (Temperaturerhöhung von 40° bis 180° während einer Filmumdrehung) oder auch in verschiedenen Verhältnissen (wie 1 : 2, 1 : 4). Es wird dies durch Radübersetzungen in dem Kniegelenk ermöglicht. Die Änderung der Dreh-Richtung hat die entsprechende Temperaturerniedrigung zur Folge.

Die Einwaage der Substanz wählt man z. B. bei Hydraten vorteilhaft so, dass 1 Mol Wasserverlust den Lichtstrahl auf der senkrechten Skala der Trommel 20 mm abwärts wandern lässt. Die Empfindlichkeit der Waage bei nachfolgenden Versuchen war so geregelt, dass 0·2 g eine Veränderung der Stellung des Lichtstrahles um 100 mm zur Folge hatten. Bei Kupfersulfatpentahydrat entspricht also bei der Einwaage von 0·5545 g der Verlust von 1 Mol Wasser 20 mm. Das Gewicht des Gefässes mit Substanz wird durch Auflegen von Gewichten auf die Waagschalen so ausgeglichen, dass der Lichtstrahl in den Skalenintervall von 0 bis 1 fällt und die Zunge der Waage vor dem Versuch ebensoviel vom Mittelpunkt entfernt ist als nach dem Versuch auf der entgegengesetzten Seite (z. B. also von +2 über 0 nach −2 wandert).

Die erhaltenen Kurven zeigen sich in Form einer klaren fortlaufenden Linie. Das Entstehen einer zittrigen vibrierenden Linie wird verhindert durch die Dämpfung der Waage, als auch durch die Regelung der Stärke des Lichtstrahles, welcher entsprechend der Filmumlaufgeschwindigkeit so gewählt wird, dass von leisen Schwankungen nur der intensive mittlere Punkt belichtend wirkt. Aus der senkrechten Achse des Kurvenbildes ergibt sich der Gewichtsverlust, aus der waagerechten Achse die Zeit, bei steigender Temperatur gleichzeitig die Temperatur (siehe Versuch 45 bis 53 Fig. 10, und 74 Fig. 12). Die Registrierung der Temperatur erfolgt durch kurzes Einschalten einer Lampe (über der Waage angebracht), wodurch dann die senkrechten Temperaturlinien entstehen[1]). Dies kann auch automatisch geschehen, durch Verbindung dieser Lampe mit einem entsprechenden Kontaktthermometer.

Während des Versuches wird der Raum mit Waage—Lampe—Film durch einen schwarzen Vorhang verdunkelt. Die ganze Apparatur arbeitet vollkommen selbsttätig, ohne jede Aufsicht.

---

[1]) Siehe die Abbildung eines Originalfilms bei St. Škramovský, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **5**, 1. **1933**.

II. Die Reaktionsordnungen bei einem Zerfall vom Typus $XY_{fest} \rightarrow X_{fest} + Y_{gasförmig}$[1]).

Geht der thermische Zerfall vom obigen Typus ohne Gegenreaktion vor sich, so kann man auf die hierbei möglichen Reaktionsverläufe das folgende Klassifikationsprinzip anwenden:

Bei einem Reaktionsverlauf erster Ordnung, für den die Gleichung $-\frac{dn'}{d\tau} = k_1 \cdot n'$ zuständig ist[2]), muss der Zahlenwert der Konstante k_1 unabhängig von der Grösse der Einwaage und von der Grösse und Form der freien Oberfläche (Querschnitt des Gefässes, in welchem die Einwaage liegt) und auch von dem Zerteilungsgrad der Substanz (Grösse der Gesamtoberfläche der einzelnen Kristalle) sein. Eine Reaktion erster Ordnung wird dann beobachtet, wenn alle unzerfallenen Moleküle untereinander die gleiche Zerfallswahrscheinlichkeit vom Beginn bis zur Beendigung der Reaktion besitzen und beibehalten und wenn alle die in einem Abtransport des abgespaltenen Wassers bestehenden Vorgänge erheblich schneller, als der eigentliche Zerfallsvorgang verlaufen. Bei den vorliegenden Systemen wurde trotz vielfältiger Variationen der Bedingungen eine nach der ersten Ordnung sich vollziehende Entwässerung weder von anderen Autoren, noch von uns beobachtet. Die Reaktion erster Ordnung hat auch in bezug auf andere Systeme dieses Typs wegen der bevorzugten kinetischen Funktion, welche die Moleküle in der Oberfläche, den Kanten, Ecken und aktiven Stellen im Vergleich zu allen übrigen Molekülen einnehmen, nur geringe Wahrscheinlichkeit[3]). Früher galt die Zuständigkeit dieser Reaktionsordnung auch für Vorgänge des vorliegenden Typs als das Nächstliegende und auch in neuerer Zeit wird von CENTNERSZWER und Mitarbeitern[4]) unter bestimmten Umständen für den Zerfall des Cadmiumcarbonats und anderen Stoffen und von SLONIM[5]) für Calciumcarbonat — ersteres im Gegensatz zu ROGINSKY und SCHULZ[6]) eine Zerfallsreaktion erster Ordnung angegeben.

---

[1]) Vgl. die allgemeinen Darlegungen über die Gleichgewichtsdrucke in solchen Systemen in der 67. Mitteilung: G. F. HÜTTIG und F. KÖLBL, loc. cit. [2]) n' bedeutet die Anzahl Mole H_2O, die entsprechend der Reaktionsgleichung von 1 Mol des Salzhydrates abgegeben werden. Bei dem Zerfall von Pentahydrat in Trihydrat und Wasser ist also $n' = 2$, bei dem Zerfall von Pentahydrat in Monohydrat und Wasser ist $n' = 4$. [3]) G. F. HÜTTIG, A. MELLER und E. LEHMANN, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 15. Chem. Ztrblt. **1932**, II, 3663. [4]) M. CENTNERSZWER und B. BRUŽS, Z. physikal. Ch. **119**, 405 u. a. O. Chem. Ztrblt. **1926**, II, 323. [5]) CH. SLONIM, Z. Elektrochem. **36**, 439. 1930. Chem. Ztrblt. **1930**, II, 2478. [6]) S. ROGINSKY und E. SCHULZ, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 21. Chem. Ztrblt. **1929**, I, 600.

Bei einem Reaktionsverlauf der Zwei-Drittel-Ordnung, dem also eine Gleichung $-\frac{dn'}{dt} = k_2 n'^{2/3}$ zukommt, muss unter sonst gleichen Verhältnissen der Zahlenwert der Konstante k_2 unabhängig von der Grösse der Einwaage, ferner von der Grösse und Form der Oberfläche, hingegen abhängig von dem Zerteilungsgrad der Substanz sein. Eine Reaktion der Zwei-Drittel-Ordnung wird beobachtet, wenn die Zersetzung an den Oberflächen der einzelnen Kristalle beginnt und gleichförmig linear gegen die Kristallmitten fortschreitet und wenn alle die in einem Abtransport des abgespaltenen Wassers bestehenden Vorgänge erheblich schneller als der eigentliche Zerfallsvorgang verlaufen. Eine weitere Voraussetzung für die Zuständigkeit dieser Reaktionsordnung ist es, dass die Einzelkristalle untereinander gleich gross und von der Form eines regulären Körpers sind, und dass die gleichförmige lineare Geschwindigkeit, mit welcher der Zerfall von der Oberfläche gegen die Kristallmitten fortschreitet, senkrecht zu allen vorhandenen Kristallflächen gleich gross ist.

Ein solcher Vorstellungskreis greift im Wesentlichen auf die von Langmuir geschaffenen Anschauungen über die Zerfallsgeschwindigkeit als Funktion der Phasengrenzflächen zurück. Das Fortschreiten der Phasengrenzfläche von der Kristalloberfläche gegen die Kristallmitten wurde auch verschiedenen Methoden (auch durch direkte visuelle Beobachtung) von Bradley, Colvin, Cooper, Garner, Hume, Kohlschütter, Tanner und Topley[1]) insbesondere auch an dem System $CuSO_4 \cdot 5H_2O$–$CuSO_4 \cdot 3H_2O$–$CuSO_4 \cdot 1H_2O$ studiert und führte zur Aufstellung einer Gleichung für die Zerfallsgeschwindigkeit, welche auch der irregulären Form der Kristallteilchen Rechnung trägt. Die Zuständigkeit der hier angegebenen vereinfachten Zwei-Drittel-Funktion konnte von Roginsky und Schulz[2]) für den Zerfall

[1]) J. Hume und J. Colvin, Pr. Roy. Soc. (A) **132**, 548. Chem. Ztrblt. **1931**, II, 2588. B. Topley, Phil. Mag. (7) **14**, 1080. Chem. Ztrblt. **1933**, I, 1238. J. Hume und B. Topley, Pr. Leeds Phil. Soc. **1**, 169. Chem. Ztrblt. **1927**, II, 3. B. Topley und J. Hume, Pr. Roy. Soc. (A) **120**, 211. Chem. Ztrblt. **1928**, II, 1738. J. Hume und J. Colvin, Pr. Roy. Soc. (A) **125**, 635. Chem. Ztrblt. **1930**, I, 199. W. E. Garner und M. G. Tanner, J. chem. Soc. London **1930**, 47. Chem. Ztrblt. **1930**, I, 3539. J. Hume und J. Colvin, Phil. Mag. (7) 8, 589. Chem. Ztrblt. **1930**, II, 1817. R. S. Bradley, J. Colvin und J. Hume, Pr. Roy. Soc. (A) **137**, 531. Chem. Ztrblt. **1932**, II, 2420. Phil. Mag. (7) **14**, 1102. Chem. Ztrblt. **1933**, I, 1238. M. M. Cooper, J. Colvin und J. Hume, Trans. Farad. Soc. **29**, 576. Chem. Ztrblt. **1933**, I, 3693. V. Kohlschütter, Koll. Z. **42**, 254. Chem. Ztrblt. **1927**, II, 1447.

[2]) S. Roginsky und E. Schulz, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 21. Chem. Ztrblt. **1929**, I, 600.

des Kaliumpermanganats und Cadmiumcarbonats von ROGUINSKY und ANDREEW[1]) für den Zerfall von 2, 4, 6-Trinitro-1, 3, 5-triazidobenzol von HÜTTIG, MELLER und LEHMANN[2]) für den Zerfall von Zinkcarbonat und Zinkoxalat und von ŠKRAMOVSKÝ (bisher unveröffentlicht) für ein besonders gleichartiges und kristallographisch gleichachsiges, wasserhaltiges Wismutoxalat nachgewiesen werden.

Ein Reaktionsverlauf der Ein-Drittel-Ordnung wäre unter bestimmten Voraussetzungen allenfalls denkbar, wenn die Diffusion des abgespaltenen Wassers aus dem Kristallinneren zur ursprünglichen Kristalloberfläche viel langsamer verläuft, als die übrigen Vorgänge. Auf die hemmende Wirkung des die Phasengrenzflächen umlagernden Reaktionsproduktes haben bei den Systemen CaO—CO_2 und CdO—CO_2 BRETSZNAJDER und ZAWADSKI[3]) hingewiesen.

Bei einem Reaktionsverlauf nullter Ordnung, welcher also einer Gleichung $-\frac{dn'}{d\tau}=k_4 n'^0=$ konstant entspricht, muss der Zahlenwert der Konstanten k_4 unter sonst gleichen Verhältnissen unabhängig von dem Zerteilungsgrad der Substanz, hingegen abhängig von der Grösse und Form der freien Oberfläche sowie auch von der Grösse der Einwaage sein. Eine Reaktion nullter Ordnung wird beobachtet, wenn sich der Übergang des abgespaltenen Gases (Wasserdampf) aus der freien Oberfläche der Substanz in den darüber befindlichen Raum erheblich langsamer als alle übrigen Vorgänge abspielt. Es liegen dann ähnliche Verhältnisse wie bei dem Verdampfen einer Flüssigkeit an der freien Oberfläche vor. Die von COLVIN, HUME, BRADLEY u. a. im Vakuum beobachteten Entwässerungen innerhalb des Systems $CuSO_4$—H_2O zeigen nirgends den Einfluss einer Reaktion nullter Ordnung. Die den Reaktionsverlauf nullter Ordnung kennzeichnenden Kurven müssen in unseren isothermen Diagrammen geradlinig verlaufen. Wenn der Entwässerungsverlauf ausschliesslich von einem Vorgang nullter Ordnung bestimmt wird, so müssen sich bei den gleichen, jedoch mit verschiedener Einwaage (ε) ausgeführten Versuchen die Tangenten der Neigungswinkel (α), welche die geradlinigen

---

[1]) S. J. ROGUINSKY und C. C. ANDREEW, J. Chim. physique **30**. 487. Chem. Ztrblt. **1933**, II, 3238. [2]) G. F. HÜTTIG, A. MELLER und E. LEHMANN, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 1. Chem. Ztrblt. **1932**, II, 3663. G. F. HÜTTIG und E. LEHMANN, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 420. Chem. Ztrblt. **1933**, I, 2906. A. MELLER und G. F. HÜTTIG, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 382. Chem. Ztrblt. **1933**, II, 1828. [3]) S. BRETSZNAJDER, Roczniki Ch. **12**, 799. Chem. Ztrblt. **1933**, I, 892. J. ZAWADZKI und S. BRETSZNAJDER, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 60, 79. Chem. Ztrblt. **1933**, II, 1130.

Kurvenäste mit der Abszisse (Zeitachse) einschliessen, verhalten wie die zugehörigen Einwaagen.

Alle obigen Ausführungen gelten nur unter der Voraussetzung, dass der Wärmeausgleich während der Zersetzung nicht der langsamste Vorgang ist.

III. Die Versuchsergebnisse und deren Deutung.

Sämtliche Versuche wurden, insoweit nichts gegenteiliges vermerkt ist, ausgeführt bei 70° mit einer Einwaage von 0·5545 g. Über die Präparate strömten pro Stunde 8 Liter Stickstoff, welcher einen Partialwasserdampfdruck von 7·6 mm hatte. Das Gefäss ist zylindrisch (Durchmesser 15 mm, Höhe 10 mm). Die Versuchsergebnisse sind in den nachfolgenden Fig. 3 bis 12 wiedergegeben. (Die Inkubationszeiten zu Beginn der Entwässerung wurden nicht eingezeichnet.)

Die Darstellungsweise bzw. Herkunft der von uns untersuchten Präparate ist die folgende:

Präparat A_1 ist das Mercksche Kupfersulfat 5 aq, welches in einer Porzellanreibschale grob zerrieben wurde. Das Mikrophotogramm zeigt Kristallsplitter, deren Längsachsen eine Länge bis $44 \cdot 10^{-3}$ cm erreichen. Unsere Analyse gab einen Wassergehalt von 36·04% (ber. 36·07%) H_2O an.

Präparat A_2 ist gleich dem Präparat A_1, nur dass das Ausgangspräparat in der Achatreibschale viel weitgehender zerrieben wurde. Das Mikrophotogramm zeigt bei 28facher Vergrösserung nur ein feines Mehl.

Präparat A_3 ist das Mercksche Präparat in unzerpulverten grossen Kristallen.

Präparat B_1. Dieses ist entstanden, indem 40 g des Präparates A_1 in 100 cm³ Wasser heiss gelöst und abgekühlt wurden. Von dieser Lösung flossen aus einer Bürette 50 cm³ tropfenweise in 50 cm³ 96%igen Alkohols. Das ausfallende Kupfersulfat wurde filtriert, mit Alkohol gewaschen, trocken gesaugt und untersucht. Die Herstellung erfolgte bei künstlichem Licht. Analyse: 36·03% (ber. 36·07%) H_2O und 0·7% C_2H_5OH. Der Brechungsindex, die magnetische Suszeptibilität und das Röntgenbild sind denen der vorangehend untersuchten Präparate gleich; ebenso ist auch das Kristallsystem als ähnlich oder gleich festgestellt worden; auch durch Impfen mit vorangehend beschriebenen Präparaten tritt keine Veränderung ein.

Präparat B_2 wurde ebenso wie B_1 hergestellt, nur dass die Herstellung in der Dunkelkammer erfolgte.

Präparat C_1. Zu 100 cm³ einer bei Zimmertemperatur gesättigten Kupfersulfatlösung wurden 40 cm³ konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt. Die bei 0° auskristallisierenden Kristalle wurden filtriert und ohne Auswaschen getrocknet, dann in der Achatschale zerrieben. Sämtliche Operationen fanden im Dunkeln statt.

Präparat C_2. Zu 50 cm³ einer bei Zimmertemperatur gesättigten Kupfersulfatlösung wurden 5 cm³ einer konzentrierten Schwefelsäure zugesetzt. Die sonstigen Herstellungsbedingungen waren die gleichen wie bei Präparat C_1.

Präparat C_3 ist das Präparat C_2, jedoch aus einem ganzen Kristall bestehend.

Präparat D. Die wässerige Lösung des Präparates B_1 liess man im Dunkeln auskristallisieren.

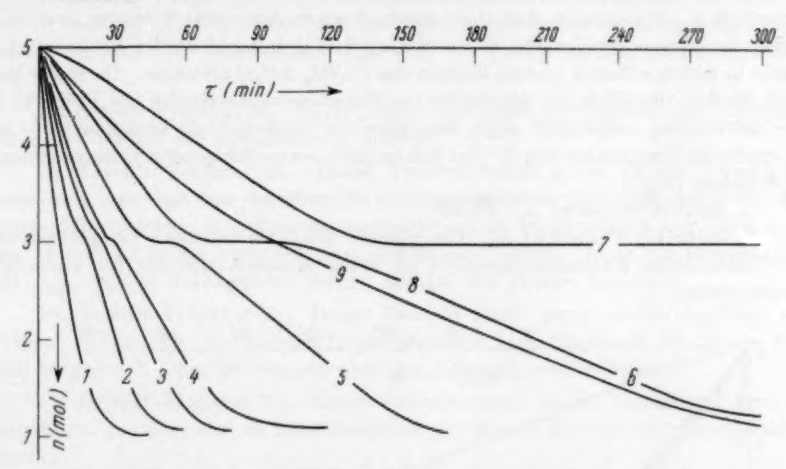


Fig. 3. Präparat A: Einfluss der Temperatur und Korngrösse.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung der Entwässerung vorliegender Präparate wurden folgende Versuche ausgeführt:

1. Betrifft Präparat A_1. Die Entwässerung ist bei der konstanten Temperatur von 120° (Einwaage 0·5545 g) ausgeführt. Die Entwässerungskurve hat von $n = 5$ bis $n = 1$ einen vollkommen glatten Verlauf, der sich im ganzen Bereich durch die Gleichung $-\frac{dn'}{d\tau} = 0{\cdot}1323 \; n'^{2/3}$ [1]) wiedergeben lässt, $n' = n - 1$. Unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen folgt daraus durch Integration $\tau = 36{\cdot}0 - 22{\cdot}68\, n'^{1/3}$. Insbesondere sei darauf hingewiesen, dass auch in der Gegend von $n = 3$ keine Abweichung von dem einfachen gesetzmässigen Verlauf beobachtet wird (Fig. 3).

2. Betrifft Präparat A_1. Dieser Versuch ist wie Versuch 1, jedoch bei 110° ausgeführt worden.

3. Betrifft Präparat A_1. $t = 100°$.

4. Betrifft Präparat A_1. $t = 90°$. Hier macht sich bei dem Werte $n = 3$ ein deutlicher Haltepunkt bemerkbar (Fig. 3).

5. Betrifft Präparat A_1. $t = 80°$.

6. Betrifft Präparat A_1, das jedoch hier bei 70° entwässert wurde. Die Entwässerungskurve besteht aus drei verschiedenen Ästen. Der erste zwischen $n = 5$ und $n = 3$ liegende Ast zeigt einen geradlinigen Verlauf. Der zweite Ast geht bei dem Werte $n = 3$ parallel zur τ-Achse; diesen horizontal verlaufenden Ast wollen

[1]) G. F. Hüttig, A. Meller und E. Lehmann, Z. physikal. Ch. **19**, 1. — Chem. Ztrblt. **1932** II 3663.

wir als „Plateau" bezeichnen; er kennzeichnet den Zeitintervall, in welchem nur $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ vorliegt, ohne hierbei praktisch irgendwelche Veränderungen zu erleiden. Das Plateau geht mit einem kleinen kontinuierlichen Übergang in den unterhalb $n = 3$ liegenden Ast über; dieser letztere Ast verläuft wieder geradlinig gegen die τ-Achse geneigt; das bedeutet also, dass sich innerhalb der Beobachtungsfehler in gleichen Zeiten gleiche Mengen des $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ zersetzen. Da dieser Versuch die drei verschiedenen Abschnitte des Entwässerungsverlaufes von Präparat A_1 am deutlichsten ausgebildet zeigt, ohne dass die Versuchsdauer eine sehr lange ist, so wurde die Temperatur von 70° bei den meisten der nachfolgenden Untersuchungen beibehalten (Fig. 3).

7. Betrifft Präparat A_1. $t = 50°$.

8. **Betrifft Präparat** A_2. Die gesamte bei der konstanten Temperatur von 70° beobachtete Entwässerungskurve ist völlig identisch mit der bei Versuch 6 beobachteten.

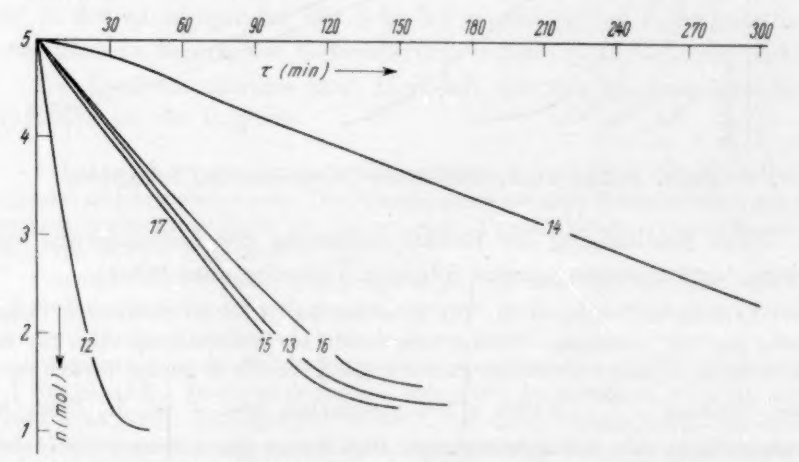


Fig. 4. Präparat B: Einfluss der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffes.

9. **Betrifft Präparat** A_3. Die Einwaage war ebenso gross wie bei den früheren Versuchen (0·5545 g), bestand jedoch lediglich aus drei Kristallen (einem grossen und zwei kleinen). $t = 70°$. Hier tritt im Gegensatz zu den Versuchen 6 und 8 kein Plateau auf. Untersuchungen an Einzelkristallen sind bereits in der Literatur beschrieben[1]).

10. Betrifft Präparat A_1. Dieser Versuch wurde genau so wie Versuch 1 ausgeführt, nur dass hier die Einwaage doppelt so gross war (1·1090 g).

11. Betrifft Präparat A_1. Dieser Versuch wurde wie Versuch 6 ausgeführt, nur dass hier die Einwaage ein Drittel des dortigen Wertes, also 0·1848 g, betrug.

[1]) E. M. Crowther und J. R. H. Coutts, Pr. Roy. Soc. (A) **106**, 215. Chem. Ztrblt. **1924**, II, 1554. I. Langmuir, J. Am. chem. Soc. **38**, 2221. Chem. Ztrblt. **1917**, I, 470.

12. Betrifft Präparat B_1, ausgeführt wie Versuch 1, also $t=120°$. Die Entwässerung verläuft in derselben Weise wie bei Versuch 1.

13. Betrifft Präparat B_1. Die Entwässerung ist bei der konstanten Temperatur von 70° ausgeführt. Die Kurve zeigt im Gegensatz zu Versuch 6 einen vollkommen glatten Verlauf, der insbesondere auch bei $n=3$ keine Diskontinuität aufweist (Fig. 4).

14. Betrifft Präparat B_1. $t=50°$. Auch hier bleibt im Gegensatz zu Versuch 7 der glatte Verlauf der Entwässerung erhalten.

15. Betrifft Präparat B_1. Dieser Versuch wurde genau so wie Versuch 13 ausgeführt, nur dass hier der über die Substanz geleitete Stickstoff durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd scharf vorgetrocknet war. Die Kurven 13 und 15 zeigen praktisch den identischen Verlauf. Auch ein Versuch, der mit $p_{H_2O}=9$ mm durchgeführt wurde, zeitigte das gleiche Ergebnis.

16. Betrifft Präparat B_1. Dieser Versuch wurde genau so durchgeführt wie Versuch 13, nur dass bei Versuch 13 pro Stunde 8 Liter Stickstoff, bei diesem Versuch hingegen 2 Liter pro Stunde über das Präparat geleitet wurden.

17. Betrifft Präparat B_1. Dieser Versuch wurde so wie Versuch 13 bzw. 16 ausgeführt, nur dass hier 16 Liter Stickstoff pro Stunde über die Einwaage geleitet wurden.

18. Betrifft Präparat B_1. Die Anordnung für die Entwässerung ist die gleiche wie bei dem Versuch 13, nur ist hier die Einwaage ein Drittel des dortigen Wertes, also 0·1848 g.

19. Betrifft Präparat B_1. Dieser Versuch wurde genau so ausgeführt wie Versuch 13, nur dass hier ein breiteres Verdampfungsgefäss verwendet wurde. Der Umfang des Verdampfungsgefässes bei Versuch 13 betrug 4·71 cm und bei Versuch 19 6·75 cm.

20. Betrifft Präparat C_1. Die Entwässerungskurve ($t=70°$) zeigt bei $n=3$ nur einen leichten Knick. Sie ist also in dieser Beziehung ähnlich dem Präparat B_1, ohne aber im übrigen identisch zu sein (Fig. 6).

21. Betrifft Präparat C_2. Die Entwässerungskurve bei $t=70°$ ist identisch mit Versuch 20.

22. Betrifft Präparat C_2. $t=50°$.

23. Betrifft Präparat C_3, das aus einem einzigen grossen plattenförmigen Kristall (etwa $8\times8\times4$ mm) vom Gewicht 0·3676 g bestand.

24. Der Versuch wurde genau so wie Versuch 23 durchgeführt, nur dass diesmal das Präparat in der Achatreibschale zerrieben wurde. Einwaage = 0·3676 g.

Den obigen Versuchen entnimmt man das folgende:

a) Bei keinem der Versuche ist der Einfluss einer Gegenreaktion nachweisbar. Der mit Überleiten von scharf getrocknetem Stickstoff ausgeführte Versuch 15 führt zu dem fast gleichen Ergebnis, wie Versuch 13 (vgl. Fig. 4), bei welchem Stickstoff mit einem Partialwasserdampfdruck von 7,6 mm verwendet wurde. Vgl. hierzu die

Erfahrungen von HUME und COLVIN [1]) und TOPLEY [2]). Nach CARPENTER und JETTE [3]) beträgt der Gleichgewichtsdruck des Systems

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$–$CuSO_4 \cdot 3H_2O$ bei 70·16° $p_{H_2O} = 235{\cdot}4$ mm

und des Systems

$CuSO_4 \cdot 3H_2O$–$CuSO_4 \cdot 1H_2O$ bei 69·74° $p_{H_2O} = 185{\cdot}7$ mm.

Demnach ist der von uns konstant gehaltene Wasserdampfdruck von $p_{H_2O} = 7{\cdot}6$ mm um mehrere Grössenordnungen niedriger als der Gleichgewichtsdruck dem das System zustrebt.

b) Insoweit man die durch die Plateaubildung bedingten Unregelmässigkeiten ausser Acht lässt, verlaufen fast alle Kurven in unseren Diagrammen innerhalb weiter Grenzen als gerade Linien. Eine Krümmung wird erst bei höheren Temperaturen wahrnehmbar (vgl. Versuch 1, Fig. 3 und Versuch 12, Fig. 4). Die Abhängigkeit des Kurvenverlaufes von der Versuchstemperatur zeigt der Vergleich der Versuche 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 7 (Fig. 3) und der Versuche 12, 13 und 14 (Fig. 4) sowie der Versuche 20 und 22 (Fig. 6).

c) Der Entwässerungsverlauf ist unabhängig von der Korngrösse (Kristallgrösse) des zu entwässernden Kupfersulfatpentahydrats. Dies geht einwandfrei aus dem Vergleich der Versuche 6 und 8 (Fig. 3) hervor. Eine Abhängigkeit tritt erst dann in Erscheinung, wenn man einzelne grosse Kristalle der Entwässerung zuführt (Versuch 9 und 6, Fig. 3 sowie Versuch 23 und 24, Fig. 6). Dieser letztere Fall ist bereits von CROWTHER und COUTTS [4]) studiert worden (vgl. auch unsere Versuche 45 und 46).

d) Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit des über die Substanz geleiteten Gases nimmt die Entwässerungsgeschwindigkeit zu; von einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit ab bewirkt eine weitere Steigerung derselben keine weitere Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit. Dies folgt aus dem Vergleich der Versuche 16, 13 und 17 (Fig. 4). Bei unserer Versuchsanordnung gibt eine Strömungsgeschwindigkeit von 8 Litern pro Stunde bereits eine Entwässerungsgeschwindigkeit,

[1]) J. HUME und J. COLVIN, Pr. Roy. Soc. (A) **132**, 548. Chem. Ztrblt. **1931**, II, 2588. [2]) B. TOPLEY, Phil. Mag. (7) **14**, 1080. Chem. Ztrblt. **1933**, **I**, 1238. [3]) C. D. CARPENTER und E. R. JETTE, J. Am. chem. Soc. **45**, 578. Chem. Ztrblt. **1924**, I, 404. [4]) E. M. CROWTHER und J. R. H. COUTTS, Pr. Roy. Soc. (A) **106**, 215. Chem. Ztrblt. **1924**, II, 1554.

welche sich durch weitere Steigerungen der Strömungsgeschwindigkeit nicht noch weiter steigern lässt. Bei den niedrigeren Strömungsgeschwindigkeiten wird der Vorgang des Abtransportes der in die Gasphase eingetretenen Wassermoleküle so verlangsamt, dass er mitbestimmend wird für den Ablauf der Gesamtreaktion.

e) Die Tangenten der Neigungswinkel, welche die geraden Äste mit der Zeitachse einschliessen, sind proportional der Grösse der Einwaage. Dieser Satz gilt für die tieferen Temperaturen mit grosser Näherung und zeigt hingegen bei höheren

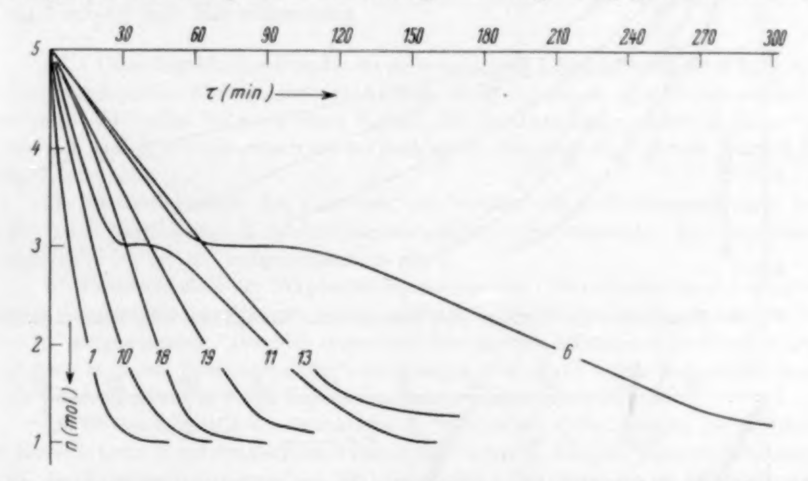


Fig. 5. Präparat A und B: Einfluss der Einwaagen und der freien Oberfläche bei 70°.

Temperaturen merkliche Abweichungen. Der Vergleich der Versuche 18 und 13 (Fig. 5) zeigt ein Verhältnis der Einwaagen 0·1848 : 0·5545 =0·3333. Die Tangenten der zugehörigen Kurven verhalten sich wie 0·3050 : 0·8032=0·3798. Vgl. auch die Versuche 11 und 6 bzw. 10 und 1 (Fig. 5) bzw. Versuche 20 und 24 (Fig. 6).

f) Die Tangenten der Neigungswinkel, welche die geraden Äste mit der Zeitachse einschliessen, sind proportional dem Umfang des Verdampfungsgefässes. Bei den Versuchen 13 und 19 (Fig. 5) verhalten sich die Umfänge wie 4·71 : 6·75 =0·698 und die Tangenten wie 0·500 : 0·714=0·700.

Aus den vorangehenden Sätzen a) bis f) folgt, dass es sich bei allen unseren Entwässerungsvorgängen um Reaktionen

nullter Ordnung handelt. Diese Reaktionsordnung wird allgemein dort bevorzugt, wo die Abgabe der Gaskomponente in ein rasch strömendes inertes Gas erfolgt; sie wurden von uns bis jetzt niemals dort beobachtet, wo die Zersetzung im Vakuum erfolgte.

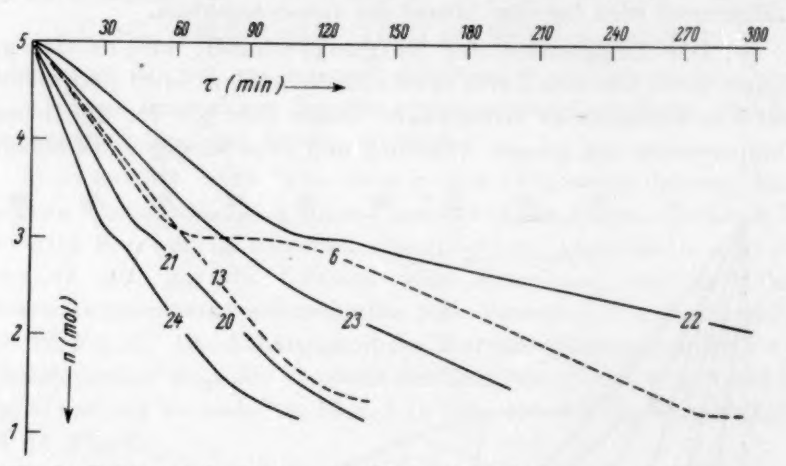


Fig. 6. Präparat C: Einfluss der Temperatur, Korngrösse und Einwaage.

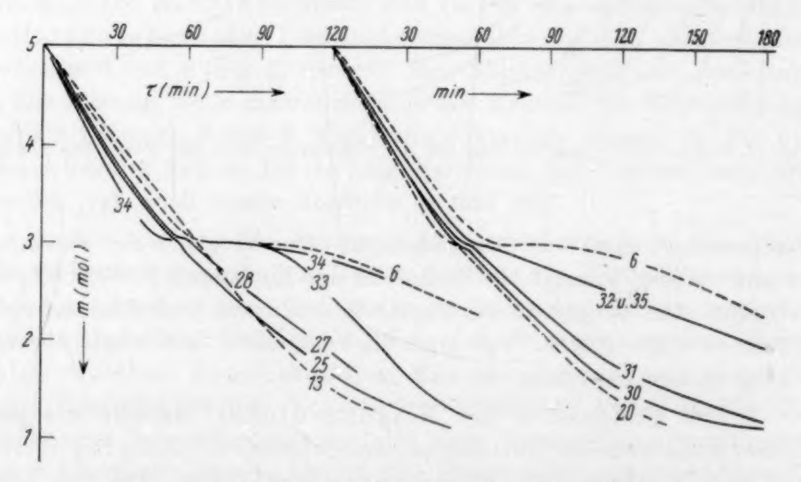


Fig. 7. Präparat A: Einfluss der Keimwirkung bei 70°.

Die Zuständigkeit der nullten Reaktionsordnung bezieht sich natürlich nicht auf die Teile der Entwässerungskurve, die ein Plateau darstellen oder wo der Verlauf der Entwässerungskurve durch ein

solches beeinflusst wird. Allgemein ist der nullte Ordnungsgrad nicht zuständig für die „Inkubationsvorgänge“[1]). Aus dem Vergleich der Versuche 6 und 8 (Fig. 3) folgt, dass die Länge des Plateaus unabhängig von der Korngrösse, aus dem Versuche 11 und 6 (Fig. 5), dass es abhängig von der Grösse der Einwaage ist; bei diesen beiden Versuchen verhalten sich die Einwaagen 0·1848 : 0·5545 = 0·333, die Längen der „Plateaus“ wie 6 : 18 = 0·333. Eine Erklärung dieser letzteren Gesetzmässigkeit kann einstweilen nicht gegeben werden.

Die folgenden Versuche zeigen den Einfluss von Zusätzen auf den Verlauf der Entwässerung.

25. 7 Gewichtsteile des Präparates A_1 wurden mit 1 Gewichtsteil eines bei 140° frisch hergestellten Kupfersulfatmonohydrats innig vermischt. Die Entwässerungskurve ($t = 70°$) zeigt bei $n = 3$ einen Knick. Die Entwässerungsgeschwindigkeit vor und nach dem Knick ist grösser als bei dem reinen Präparat A_1 (vgl. mit Versuch 6, Fig. 7).

26. 15 Gewichtsteile des Präparates A_1 wurden mit 1 Gewichtsteil eines bei 140° frisch hergestellten Kupfersulfatmonohydrats innig vermischt. Die Entwässerungskurve ist bei 50° aufgenommen worden.

27. 7 Gewichtsteile des Präparates A_1 wurden mit 1 Gewichtsteil eines 3 Monate alten Kupfersulfatmonohydrats innig vermischt. Die Entwässerungskurve wurde bei 70° aufgenommen. Das hier zugesetzte Monohydrat befand sich während seiner Alterung in einem Exsiccator; durch die Analyse (Cu, H_2O) wurde festgestellt, dass sich während dieser Zeit die Zusammensetzung nicht geändert hat.

28. 15 Gewichtsteile des Präparates A_1 wurden mit 1 Gewichtsteil des gleichen 3 Monate alten Kupfersulfatmonohydrats wie bei dem vorigen Versuch vermischt und die Entwässerungskurve bei 70° ausgeführt. Das Ergebnis ist identisch mit Versuch 72.

29. 15 Gewichtsteile des Präparates A_1 wurden mit 1 Gewichtsteil des gleichen 3 Monate alten Kupfersulfatmonohydrats innig vermischt und die Entwässerungskurve bei 50° aufgenommen.

30. 1 Gewichtsteil des Präparates A_1 wurde mit 1 Gewichtsteil des Präparates C_1 im Dunkeln innig durcheinander gemischt. Die Entwässerung wurde bei $t = 70°$ ausgeführt.

31. 3 Gewichtsteile des Präparates A_1 wurden mit 1 Gewichtsteil des Präparates C_1 innig vermischt. Entwässerungskurve bei $t = 70°$.

32. 15 Gewichtsteile des Präparates A_1 wurden mit 1 Gewichtsteil des Präparates C_1 wie vorhin gemischt. Entwässerungskurve bei $t = 70°$.

33. 7 Gewichtsteile Kupfersulfattrihydrat wurden mit 1 Gewichtsteil frisch hergestellten Kupfersulfatmonohydrats innig vermischt. Entwässerungskurve bei $t = 70°$.

34. 7 Gewichtsteile des Präparates A_1 wurden mit 1 Gewichtsteil Trihydrat vermischt. Entwässerungskurve bei 70°.

---

[1]) G. F. Hüttig, A. Meller und E. Lehmann, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 9. — Chem. Ztrblt. **1932**, II, 3663.

35. Von dem Präparat C_3 wurde ein grosser Kristall isoliert, ein Teil hiervon in Wasser gelöst und der Rückstand wurde gepulvert. Alle Operationen wurden im Dunkeln ausgeführt. Entwässerungskurve bei 70°. Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn man die teilweise Auflösung des ursprünglichen Kristalls in Eiswasser vornimmt. Die Entwässerungskurve ist zufällig identisch mit Versuch 32.

36. Das Präparat A_2 stand 3 Tage lang unter 96%igem Alkohol im Dunkeln. Die Entwässerungskurve ist die gleiche wie bei Versuch 8.

Den bisherigen Versuchen entnimmt man folgendes: Zusätze, welche man den zu entwässernden Präparaten zufügt, wirken im allgemeinen erhöhend auf die Entwässerungsgeschwindigkeit, niemals wirken sie verzögernd. Ein Zusatz von Monohydrat erhöht sowohl die Zerfallsgeschwindigkeit von Pentahydrat zu Trihydrat als auch diejenige von Trihydrat zu Monohydrat. Dementsprechend wird durch Zusätze von Monohydrat auch die Länge des Plateaus verkleinert.

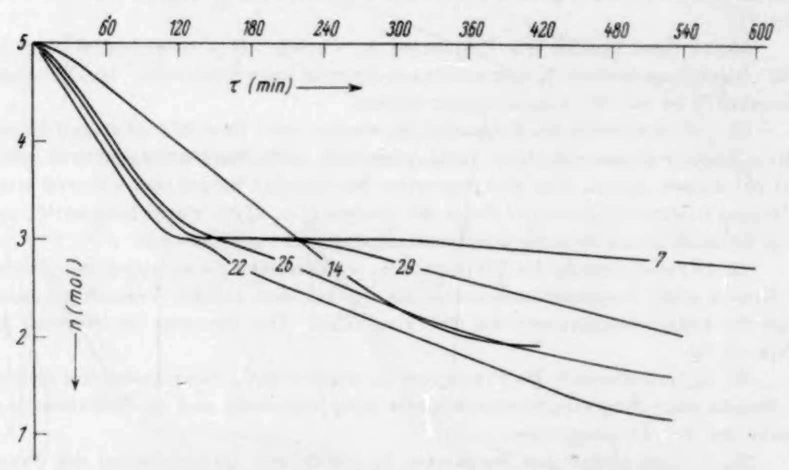


Fig. 8. Präparat A, B, C und Einfluss der Keimwirkung bei 50°.

Der Einfluss des zugesetzten Monohydrates ist umso geringer, je tiefer die Entwässerungstemperatur ist (vgl. Versuch 27, Fig. 7 mit Versuch 29, Fig. 8). Der Vergleich der Versuche 6 und 25 (Fig. 7) zeigt, dass der Monohydratzusatz namentlich auf den Übergang Trihydrat → Monohydrat beschleunigend einwirkt; die Neigung des dieser zweiten Zerfallsstufe entsprechenden Kurvenastes kann durch diesen Zusatz der Neigung des Kurvenastes Pentahydrat → Trihydrat gleich werden; das Plateau wird ebenfalls kleiner. Demnach ist das Plateau auf einen Mangel von Monohydratkeimen zurückzuführen. Bei den

tiefen Temperaturen bleibt trotz des Monohydratzusatzes der Unterschied dieser beiden Neigungswinkel immer noch sehr gross (vgl. Versuch 25, Fig. 7 und Versuch 26, Fig. 8).

Der Zusatz von frisch hergestelltem Monohydrat erhöht die Zerfallgeschwindigkeit des Vorganges Trihydrat → Monohydrat stärker als das gleiche Monohydrat im gealterten Zustand (vgl. Versuch 25 und 27, Fig. 7 bzw. Versuch 26 und 29, Fig. 8). Die Menge des zugesetzten Monohydrates war innerhalb der von uns bei den Versuchen eingehaltenen Grenzen ohne Einfluss auf die Wirkung (vgl. Versuch 27 und 28, Fig. 7).

Setzt man Monohydrat zu einem fertigen Trihydrat hinzu, so zeigt es eine grössere Geschwindigkeitsbeschleunigung wie bei den Versuchen, wo der Zusatz des Monohydrates bereits zum Pentahydrat erfolgte (vgl. Versuch 33 und 25, Fig. 7).

Ein Zusatz von Trihydrat zu dem Pentahydrat beschleunigt die Entwässerung lediglich in dem Teil Pentahydrat → Trihydrat (vgl. Versuch 34 und 6, Fig. 7).

Das aus Schwefelsäure auskristallisierte Präparat C_1 bzw. C_2 zeigt in beiden Entwässerungsstufen eine grössere Entwässerungsgeschwindigkeit als die aus Wasser auskristallisierten Präparate (vgl. Versuch 20 und 21 mit 6, Fig. 6). Bei der ersten Entwässerungsstufe (Pentahydrat → Trihydrat) ist die Zersetzungsgeschwindigkeit so gross, als wenn man zu einem aus Wasser hergestellten Präparate Trihydrat zusetzt (vgl. die diesbezügliche Abweichung des Versuch 20 von Versuch 6, Fig. 6 mit Versuch 34 von Versuch 6, Fig. 7) und sie ist grösser, als bei einem Zusatz von Monohydrat zu dem aus Wasser auskristallisierten Pentahydrat beobachtet wird (vgl. Versuch 20 und 6, Fig. 6 mit Versuch 25 und 6, Fig. 7 bzw. Versuch 22 mit 26, Fig. 8). Bei der zweiten Entwässerungsstufe (Trihydrat → Monohydrat) ist die Entwässerungsgeschwindigkeit so gross als wenn man zu einem Trihydrat Monohydrat zusetzt (vgl. Versuch 20 und 6 mit Versuch 33 und 6, Fig. 7) und sie ist grösser als wenn man zu einem Pentahydrat Monohydrat zusetzt (vgl. Versuch 20 und 6 mit Versuch 25 und 6, Fig. 7). Demnach ist die Annahme naheliegend, dass die aus Schwefelsäure auskristallisierten Präparate sowohl Keime des Monohydrats als auch solche des Trihydrates enthalten. Von diesem Gesichtspunkte aus kann man verstehen, dass ein Zusatz des aus Schwefelsäure auskristallisierten Pentahydrates zu dem aus Wasser auskristallisierten Pentahydrat gleichfalls eine Beschleunigung der Entwässerungs-

geschwindigkeit bewirkt (vgl. Versuch 30, 31 und 32, Fig. 7). Aus den Versuchen 30, 31 und 32 ist überdies zu ersehen, dass man hier bereits die Menge unterschritten hat, oberhalb der der Einfluss unabhängig von der Menge des Zusatzes ist (vgl. auch Versuch 27 und 28).

Wenn man die obersten Oberflächenschichten des aus Schwefelsäure auskristallisierten Pentahydrates mit Wasser weglöst, so zeigt sich eine deutliche Verminderung der beschleunigenden Wirkung in beiden Entwässerungsstufen. Auch das Plateau wird wieder merklich (vgl. Versuch 35 mit Versuch 20, Fig. 7).

Lässt man ein aus Wasser auskristallisiertes Pentahydrat (Präparat A) 3 Tage unter 96 %igem Alkohol stehen, so ändert sich dadurch an der Entwässerungskurve nichts; demnach hat die nachträgliche Behandlung mit Alkohol an den Entwässerungskeimen nichts geändert (vgl. Versuch 36; vgl. auch die Darstellung von Präparat B und den Versuch 13 mit Versuch 36).

Die folgenden Versuche befassen sich mit den aus Alkohol gefällten Präparaten (Präparate B) und mit der Einwirkung des Lichtes auf diese Präparate.

37. Das Präparat B_1 wurde während 4 Minuten den Strahlen einer Quecksilber-Quarzlampe ausgesetzt; die Distanz betrug 20 cm, das Präparat war normal zur Strahlungsrichtung auf einer ebenen Fläche ausgebreitet. Die Strahlung bewirkte keine nachweisbare Temperatursteigerung. Die Entwässerung erfolgte wie bei allen nachfolgenden, bei konstanter Temperatur ausgeführten Versuchen, bei 70°. Der Vergleich von Versuch 37 und 13 (Fig. 9) zeigt, dass die Bestrahlung eine grosse Veränderung der Entwässerungskurve bewirkt. Nach der Abgabe von 3 Molen H_2O ($n=2$) kommt es zu einer Art „Plateau“-Bildung (Fig. 9).

38. Betrifft Präparat B_2. Es wurde in derselben Anordnung wie Versuch 13 entwässert und ergab auch die gleiche Entwässerungskurve wie Versuch 13.

39. Das Präparat B_2 wurde in der gleichen Anordnung wie Versuch 37 bestrahlt, nur betrug die Dauer der Bestrahlung 30 Minuten. Obwohl bei diesem Versuch die Bestrahlungsdauer also etwa siebenmal länger war als bei Versuch 37, so ist der Effekt nicht allzuviel grösser als bei diesem (Fig. 9).

40. Das Präparat B_2 wurde in der gleichen Anordnung wie bei Versuch 39 während 40 Minuten bestrahlt. Die „Plateau-Bildung“ tritt hier nach Abgabe von etwa $2^1/_2$ Molen H_2O ($n=2{\cdot}5$) auf (Fig. 9).

41. Das Präparat B_2 wurde in der gleichen Anordnung wie bei Versuch 39 während 60 Minuten bestrahlt. Das „Plateau“ ist hier wieder ein Stück höher gerückt (Fig. 9).

42. Das Präparat B_1 wurde während 9 Tagen im Exsiccator über einer Schwefelsäure von gleichem Wasserdampfdruck (43·2% H_2SO_4), wie es das $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ bei Zimmertemperatur hat, unter Zutritt des Tageslichtes am Laboratoriumstisch aufbewahrt. Das „Plateau“ hat hier dieselbe Lage und Länge wie bei Präparat A (vgl. Versuch 42 und 6, Fig. 9).

43. Das in Versuch 42 erhaltene Präparat wurde in der gleichen Anordnung wie Versuch 37 während 30 Minuten bestrahlt. Um eine Erwärmung des Präparates zu vermeiden, erfolgte hier (wie bei allen diesen über 10 Minuten dauernden Versuchen) die Bestrahlung in Etappen zu je 10 Minuten mit dazwischenliegenden Zeiten von etwa 10 bis 15 Minuten. Die Haltezeit bei $n = 3$ ist noch grösser als bei A_1 und als bei Versuch 42 („längeres Plateau").

44. Das Präparat A_2 wurde während 90 Minuten in der Anordnung des Versuches 37 bestrahlt. Das Ergebnis ist so wie bei Versuch 34. Durch die ungewöhnlich lange Belichtungsdauer scheint sich das Präparat doch erwärmt zu haben und dadurch reich an Trihydratkeimen geworden zu sein.

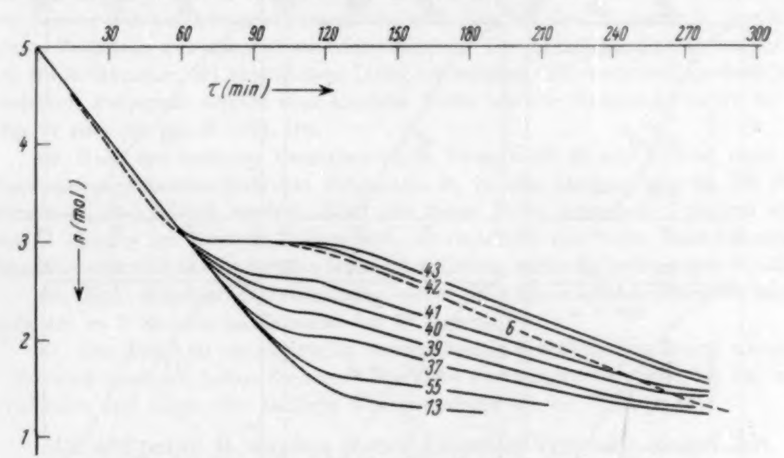


Fig. 9. Präparat B: Einfluss des Lichtes bei 70°.

Kürzere Belichtungszeiten bei Präparat A führten keine Veränderung seines Entwässerungsverlaufes herbei.

45. Betrifft Präparat A_1, das jedoch hier in der Anordnung mit konstant ansteigender Temperatur gemessen wurde. Ebenso wie bei den bei konstanten Temperaturen ausgeführten Versuchen sieht man auch hier die bei $n = 3$ liegende Haltezeit (Plateau) (siehe Fig. 10).

46. Betrifft die an dem Präparat A_2 bei steigender Temperatur beobachtete Entwässerung, welche in der gleichen Weise wie Versuch 45 aufgenommen wurde. Das Ergebnis ist völlig das gleiche wie bei Versuch 45. Man ersieht daraus, dass unter den Bedingungen, wie sie bei den Versuchen 6 und 8, bzw. 45 und 46 eingehalten wurden, die Entwässerungsgeschwindigkeit unabhängig von der Korngrösse bzw. Kristalloberfläche ist.

47. Betrifft Präparat B_1, das jedoch hier in der Anordnung mit konstant ansteigender Temperatur gemessen wurde. Ebenso wie bei dem Versuch 13 ist bei $n = 3$ keinerlei Diskontinuität feststellbar (siehe Fig. 10).

48 bis 53 (Fig. 10). Die Versuche zeigen die Verschiebungen der Entwässerungskurven von B_1 bei steigender Belichtungsdauer an. Die Belichtung erfolgte jedesmal nach der Fertigstellung des Präparates und unmittelbar vor seiner Unter-

suchung. Die Entwässerungskurve 48 bezieht sich auf eine unbelichtete Substanz; das Ergebnis ist identisch mit 47. Die Entwässerungskurve 53 bezieht sich auf das längst belichtete Präparat, das auch bei konstanter Temperatur als Versuch 43 untersucht wurde.

Die übrigen Präparate stellen in bezug auf die Belichtungszeiten (numerisch geordnet) den Übergang von 48 gegen 53 dar. Hierbei ist Versuch 52 identisch mit Versuch 45. Die Versuche 48 bis 53 wurden mit **steigender Temperatur** ausgeführt. Auch hier (wie in Fig. 9) sieht man, wie der Knick von $n = 2{\cdot}5$ (Versuch 49) immer höher wandert, bis er die Lage von $n = 3$ erreicht (Versuch 52).

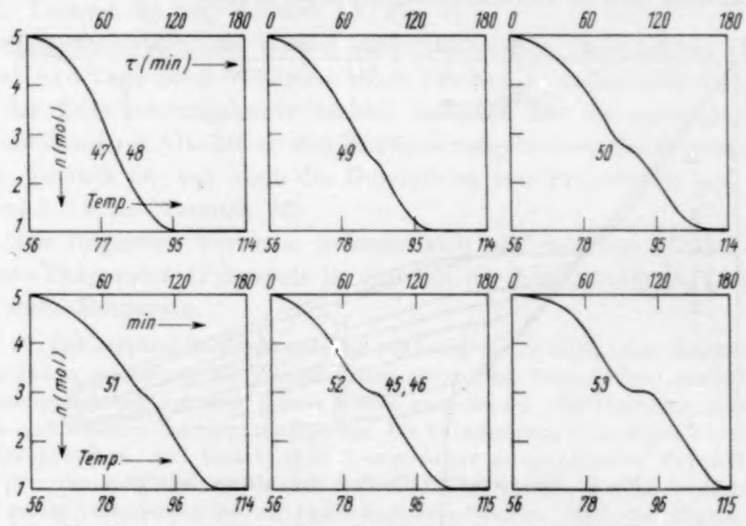


Fig. 10. **Präparat B**: Einfluss des Lichtes bei steigender Temperatur.

54. Das Präparat B_2 wurde während 1 Stunde mit dem Lichte einer Kohlenbogenlampe bestrahlt, wobei die Lichtstrahlen vor dem Auftreffen auf das Präparat eine 20%ige schwefelsaure Chininsulfatlösung passierten. Die Bestrahlung erfolgte somit nur mit langwelligem Licht. Die bei konstanter Temperatur (70°) aufgenommene Entwässerungskurve ist identisch mit Kurve 13. Das langwellige Licht hat somit keinerlei Veränderungen bewirkt.

55. Das Präparat B_2 wurde in der gleichen Anordnung und unter den gleichen Verhältnissen bestrahlt, wie es bei Versuch 54 angegeben ist. Statt der Chininlösung wurde jedoch diesmal als Lichtfilter eine konzentrierte Kupfersulfatlösung (eingeschlossen in einer Küvette aus violettem Glas) benutzt. Die Bestrahlung erfolgte somit nur mit kurzwelligem Licht (blau, violett, ultraviolett). Der bei konstanter Temperatur aufgenommene Entwässerungsversuch zeigt hier eine deutliche Verschiebung der Entwässerungskurve als Folge der Bestrahlung. Es ist somit das kurzwellige Licht, welchem die von uns beobachteten Lichtwirkungen zuzuschreiben sind. Angesichts der verschiedenen Intensität der Quecksilberquarzlampe und der elektrischen Kohlenbogenlampe dürfen die Versuche 54 und 55

nur untereinander, aber nicht mit den Versuchen der Versuchsreihe 38 bis 44 verglichen werden.

56. Betrifft Präparat D. Die bei konstanter Temperatur ($t = 70°$) ausgeführte Entwässerung zeitigt dasselbe Ergebnis wie Versuch 6.

57. Betrifft Versuche über die Einwirkung des Lichtes während der Herstellung von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, welche (wie z. B. die Präparate A) aus Wasser auskristallisierten. Die Präparate zeigen alle die gleiche Entwässerungscharakteristik wie der Versuch 6, gleichgültig, ob die Darstellung bei Tageslicht, im Laboratorium oder in der Dunkelkammer erfolgte.

58. Dieser Versuch wurde in der gleichen Weise wie der vorige (57) ausgeführt, nur dass er sich auf Präparate bezog, die nach dem bei dem Präparat B_1 beschriebenen Verfahren aus Alkohol auskristallisierten. Die Entwässerungskurven der in der Dunkelkammer, bei künstlichem Licht, schwachem und starkem Tageslicht hergestellten Präparate zeigten eine ähnliche Reihe wie die Versuche von 37 bis 42 (Fig. 9) bzw. 48 bis 52 (Fig. 10).

59. Nach den früheren Versuchen (z. B. Versuch 39, 40 und andere) kann die Entwässerungscharakteristik des Präparates B_1 in eine ähnliche wie die des Präparates A_1 übergeführt werden. Wird dies durch Licht veränderte Präparat während 1 Monats im Dunkeln aufbewahrt, so verändert sich seine Entwässerungscharakteristik nicht; es findet also keine Rückbildung in der Richtung gegen B_1 statt.

60. Das Präparat B_1 veränderte seine Entwässerungscharakteristik nicht, nachdem es 7 Monate im Dunkeln bei 0° lagerte.

61. Das Präparat A_1 lagerte in einem allseitig geschlossenen Raum während 3 Monaten in einem hellen Zimmer. Die Entwässerungskurve wurde bei 70° aufgenommen und zeigte eine ähnliche Übergangsform wie bei Versuch 41.

Mit Präparat B wurden ferner folgende Versuche ausgeführt.

Das Präparat A_1 wurde mit dem Präparat B_1 in verschiedenen Verhältnissen durch Verrühren mit einem Glasstab in einer Glasschale gemischt und die Entwässerungskurve bei 70° aufgenommen. Das Mischungsverhältnis $A_1 g : B_1 g$ betrug

bei 62 1:1,
„ 63 1:3,
„ 64 1:15,
„ 65 1:49,
„ 66 1:199 und
„ 67 1:499.

68. 7 Gewichtsteile des Präparates B_1 und 1 Gewichtsteil Trihydrat wurden wie in Versuch 62 innig gemischt ($t = 70°$). Das Ergebnis ist identisch mit Versuch 34.

69. 7 Gewichtsteile des Präparates B_1 wurden mit 1 Gewichtsteil Monohydrat wie in Versuch 62 innig gemischt ($t = 70°$). Das Ergebnis ist identisch mit Versuch 25.

70. B_1 wurde in der Achatreibschale zerrieben ($t = 70°$).

71. B_1 wurde in einer Glasschale mit einem Glasstab verrührt, auf dieselbe Weise wie sonst das Vermischen der verschiedenen Komponenten stattfand.

72. B_1 wurde in einer Eprouvette längere Zeit heftig geschüttelt. Die Entwässerungscharakteristik ändert sich nicht. Das Ergebnis ist also mit Versuch 13 identisch.

73. 1 Gewichtsteil B_1 würde mit 1 Gewichtsteil A_1 in derselben Weise geschüttelt wie in Versuch 72. Die Entwässerungskurve ist identisch mit der von Versuch 62.

Über die Keimwirkung wurden auch Versuche an dem kristallisierten, wasserhaltigen Kaliumkupfersulfat $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ausgeführt. Wird das aus der wässerigen Lösung auskristallisierte Salz bei konstanter Temperatur ($t = 90°$), Versuch 75, oder bei konstant ansteigender Temperatur, Versuch 74, entwässert, so zeigt in beiden Fällen die Entwässerungskurve bei ansonst glattem Verlauf eine lange Haltestelle bei der Zusammensetzung[1]) $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Dasselbe wurde auch bei der analogen Ammoniumverbindung festgestellt. Damit ist erstmalig auch die Existenz einer chemischen Verbindung von dieser Zusammensetzung nachgewiesen. Setzt man zu 7 Gewichtsteilen des Hexahydrates 1 Gewichtsteil des wasserfreien Salzes zu und mischt diese beiden innig, so wird die Dauer der Haltezeiten nicht verändert. Im Gegensatz zu dem Versuch 25 zeigt sich also hier keine Keimwirkung des Zusatzes, was aber hier auf die relativ hohe Beständigkeit des Dihydrates zurückzuführen sein dürfte.

Die aus Alkohol ausgefällten Pentahydrate zeigen eine Entwässerungskurve mit einem im gesamten Entwässerungsbereich glatten Verlauf (Versuch 13). Es besteht also eine Ähnlichkeit mit den an Monohydratkeimen reichen, bereits vorhin besprochenen Präparaten (vgl. Versuch 25 und 13, Fig. 7 bzw. Versuch 20 und 13, Fig. 6). Indessen müssen diese beiden Entwässerungskurven als wesensverschieden bezeichnet werden. Die Kurve 25 zeigt bei $n = 3$ eine deutliche Richtungsänderung, welches Merkmal der Kurve 13 fehlt. Bei tieferen Temperaturen tritt diese Unterscheidung im verstärkten Masse hervor (vgl. Versuch 14, 22, 26 und 29, Fig. 8). Die Annahme einer grösseren Zahl von Keimen in den aus Alkohol gefällten Präparaten steht auch mit unseren sonstigen Beobachtungen im Widerspruch; so zeigt z. B. das Präparat B_1 bei 50° (Versuch 14) die ungewöhnlich lange Inkubationszeit von etwa 30 Minuten (nicht eingezeichnet). Die Entwässerung ist bis $n = 3$ langsamer als bei den aus Wasser auskristallisierten Stoffen, was gleichfalls auf eine geringe Zahl von Trihydratkeimen in dem ersteren Falle hinweist (vgl. Versuch 14 und 7, Fig. 8 bzw. Versuch 6 und 13, Fig. 5 bzw. Versuch 11

[1]) Vgl. L. Hackspill und A. P. Kieffer, Ann. Chim. 14, 227, 1930.

und 18, Fig. 5). Wird Präparat B_1 durch langes Belichten in ein Präparat mit dem Entwässerungsverlauf von Präparat A (Versuch 42 und 6, Fig. 9) umgewandelt, so ist nicht nur die Entwässerung bis $n=3$ langsamer als bei A, sondern auch die Entwässerung von Trihydrat zu Monohydrat. Daraus kann man schliessen, dass Präparat B durch Licht in ein keimfreies oder zumindest keimarmes Präparat A umgewandelt wird. Eine Umwandlung solcher Art des Prapärates B bewirkt auch das mechanische Verrühren (Versuch 70 und 71, Fig. 11). Das bei Versuch 43, Fig. 9 und

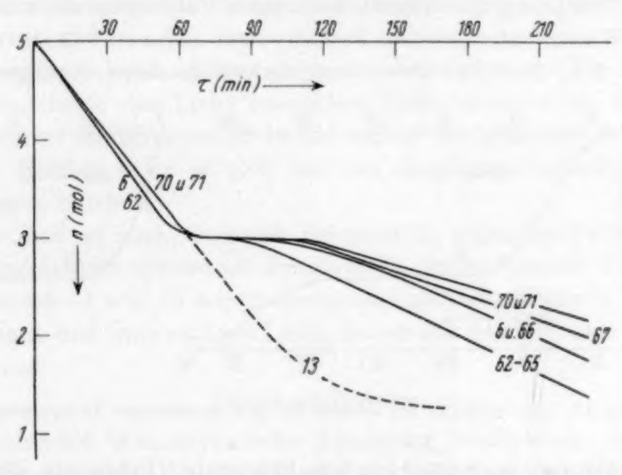


Fig. 11. Präparat B: Einfluss eines Zusatzes von Präparat A und des Rührens.

Versuch 70 und 71, Fig. 11 erhaltene längere Plateau als es Präparat A (Versuch 6) aufweist, kann man ebenfalls auf den Mangel an anwesenden Monohydratkeimen zurückführen. Als Folge der Wirkung des Rührens sind wohl auch die Ergebnisse der Versuche 68 und 69 anzusehen.

Ferner sind die Entwässerungsergebnisse, welche an Gemischen zwischen den aus Alkohol ausgefällten Präparaten mit anderen Präparaten hergestellt wurden, in keinerlei Weise mit der Annahme wirksamer Keime in dem ersteren Präparat verträglich (Versuch 62 bis 67), so z. B. wäre bei einem Vorhandensein grösserer Mengen wirksamer Monohydratkeime in dem Präparat B_1 zu erwarten, dass es als Zusatz zu dem Präparat A_1 das Plateau umsomehr verringert, je mehr man zusetzt; tatsächlich wird aber das Gegenteil beobachtet (vgl. Versuch 62 bis 67 und auch den Versuch 30, 31 und 32, Fig. 7). Bei

diesen Versuchen dürfte aber der umwandelnde Effekt des Verrührens beim Vermischen der beiden Komponenten mitbestimmend gewirkt haben. Damit könnte auch das paradoxe Ergebnis der Versuche 62 bis 67 gedeutet werden.

In Versuch 73 jedoch wurde dieser mitbestimmende Effekt ausgeschaltet (siehe auch Versuch 71 und 72) und somit nachgewiesen, dass die Verwandlung der Entwässerungscharakteristik von Präparat B_1 (Versuch 13, Fig. 11) in die des Versuches 62 (Fig. 11) lediglich durch die Anwesenheit von Präparat A erfolgte.

Zur Erklärung des verschiedenartigen Verhaltens der aus Alkohol und aus Wasser entstandenen Pentahydrate nehmen ŠKRAMOVSKÝ und FORSTER an, dass hier zwei verschiedene Isomere vorliegen, wobei

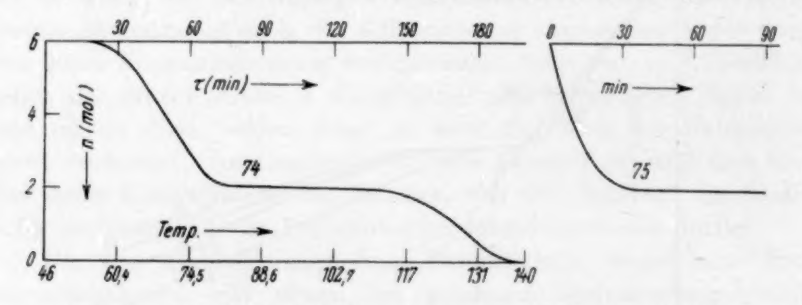


Fig. 12. $K_2Cu(SO_4)_2$ bei steigender und konstanter Temperatur.

die aus Alkohol auskristallisierten Präparate (Präparate B) instabil und entsprechend der Formel $[Cu(H_2O)_8][Cu(SO_4)_2(H_2O)_2]$ konstituiert sind, während der aus Wasser auskristallisierten stabilen Form (Präparate A) die Zusammensetzung $[Cu(H_2O)_4][Cu(SO_4)_2(H_2O)_2(H_2O)_4]$ zukommen soll. Entweicht bei der Entwässerung als erste Reaktionsstufe in beiden Fällen das an das Kation gebundene Wasser, so wird das Präparat B sofort in das Monohydrat, hingegen das Präparat A zunächst in das Trihydrat übergehen. Die Sonderstellung, welche in beiden Formen den zwei Wassermolekülen im Anion zugeschrieben wird, hat sein Analogon bei der Oxalsäure und einer Reihe von Oxalaten; für dieses Wasser muss also angenommen werden, dass es sowohl durch das im Anion befindliche Kupfer als auch durch die Sulfatgruppe gebunden ist. Ein schwefelsaures Kupfersalz, welches bekanntermassen das Kupfer im Anion enthält, ist die Verbindung $K_2[Cu(SO_4)_2(H_2O)_2(H_2O)_4]$. Da hier das Kation nicht hydratisiert ist, fällt das Analogon zum Kupfersulfatpentahydrat fort und es liegt

in dieser Verbindung das Analogon zum Kupfersulfattrihydrat vor; beide kristallisieren monoklin und bei beiden Verbindungen ist das letzte Drittel Wasser fester als die übrigen Wassermoleküle gebunden; (Versuch 74 und 75, Fig. 12). Der Übergang der Modifikation B in die Modifikation A braucht mit keinen nennenswerten Atomumlagerungen verknüpft zu sein, indem er nur in einer Verschiebung von 4 Molekülen H_2O aus dem Kation in das Anion besteht. Nennenswerte Verschiedenheiten in den Naturkonstanten müssen demnach nicht erwartet werden. Es sei schliesslich darauf hingewiesen, dass für die konzentrierte Kupfersulfatlösung ein komplexes $Cu(SO_4)_2''$ nachgewiesen wurde[1]).

Dementsprechend müssen die in den Versuchen der Fig. 9 und 10 sichtbaren, durch das Licht bewirkten Veränderungen als Übergang der instabilen Modifikation B in die stabile Modifikation A gedeutet werden. Hierbei kann es sich nur um einphasig verlaufende Umwandlungen handeln.

Erwähnt sei noch, dass sich Präparat B_2 gegen die Lichtwirkung widerstandsfähiger erweist als Präparat B_1 (siehe Versuch 37, 38 und 39). Versuch 54 und 55 zeigen die unterschiedliche Wirkung zwischen langwelligen und kurzwelligen Licht, wobei sich nur letzteres als wirksam erweist.

Zusammenfassung.

Es wird die Škramovskýsche Apparatur beschrieben, welche die Gewichtsänderungen, die ein Körper bei konstanter oder bei konstant ansteigender Temperatur erleidet, mit Hilfe eines an die gedämpfte Waage angebrachten Reflexionsspiegels automatisch in der Abhängigkeit von der Zeit registriert. Für den Reaktionsverlauf $XY_{\text{fest}} \rightarrow X_{\text{fest}} + Y_{\text{gasförmig}}$ werden die Grundtypen (Reaktion erster, zwei Drittel, ein Drittel und nullter Ordnung) in bezug auf die ihnen zugrunde liegenden Vorgänge und ihre Abhängigkeit von der Grösse der Einwaage, der Grösse der Teilchen, der Form des Wägegläschens und der Geschwindigkeit des über die Substanz strömenden Gases dargelegt. Die vorliegenden, an Kupfersulfatpentahydrat ausgeführten Entwässerungen wurden meist bei 70° ausgeführt, indem über die in einem zylindrischen

[1]) Labendzinski, Z. Elektrochem. **10**, 77. 1904. Rieger, Z. Elektrochem. **7**, 863. 1901. Lewis, Z. physikal. Ch. **52**, 224. 1905 und **56**, 223. 1906. Donnan, Z. physikal. Ch. **53**, 317. 1905. V. Kohlschütter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1153, 3044. 1904. Müller-Erzbach, Z. physikal. Ch. **19**, 135. 1896. S. Arrhenius, Z. physikal. Ch. **2**, 491. 1888, u. a.

Gefäss ($d = 1{\cdot}5$ cm) eingewogene Substanz Stickstoff mit dem Partialwasserdampfdruck 7·6 mm mit einer Geschwindigkeit von 8 Liter pro Stunde strömte. Bei keinem der Versuche ist der Einfluss einer Gegenreaktion (Wiederbewässerung) nachweisbar. Der Entwässerungsverlauf ist unabhängig von dem Dispersitätsgrad der Einwaage. Die die Wasserabgabe in der Abhängigkeit von der Zeit kennzeichnenden Kurven sind in den komplikationsfreien Teilen gerade Linien, deren Tangenten des Neigungswinkels mit der Zeitachse proportional der Grösse der Einwaage und dem Umfang des Verdampfungsgefässes sind. Von einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit ab bewirkt eine weitere Erhöhung derselben keine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Es liegt eine typische Reaktion nullter Ordnung vor. Ein aus Wasser auskristallisiertes Pentahydrat entwässert sich auch bei konstanter Temperatur zunächst zum Trihydrat, welches dann erst nach einiger Zeit, nachdem sich Monohydratkeime gebildet haben, seinen Zerfall zum Monohydrat beginnt. Die Dauer der Haltezeit bei dem Trihydrat wird sowohl durch Steigerung der Entwässerungstemperatur, als auch durch einen Zusatz von Monohydrat vermindert. Ebenso ist diese Dauer gering bei dem aus Schwefelsäure auskristallisierten Pentahydrat, während ein aus Alkohol auskristallisiertes Pentahydrat unter allen Umständen sofort zum Monohydrat zerfällt. Ein Zusatz von Monohydrat erhöht die zum Monohydrat führenden, ein Zusatz von Trihydrat die zum Trihydrat führenden Zerfallsgeschwindigkeiten. Die Wirkung dieser Zusätze hängt ab von ihrem Alterungsgrad. Werden die aus Alkohol auskristallisierten Pentahydrate vor der Entwässerung dem Lichte ausgesetzt, so nähert sich, je nach der Dauer der Belichtung ihre Entwässerungscharakteristik immer mehr der, den aus Wasser auskristallisierten. Das $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und das $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ zeigen bei der Entwässerung eine lange Haltezeit bei der Zusammensetzung $Me_2K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, wodurch die Existenz solcher Verbindungen bewiesen ist. Es wird wahrscheinlich gemacht, dass dem aus Wasser auskristallisierten Kupfersulfatpentahydrat die Konstitution $[Cu(H_2O)_4][Cu(SO_4)_2(H_2O)_2(H_2O)_4]$, dem aus Alkohol auskristallisierten hingegen die Konstitution $[Cu(H_2O)_8][Cu(SO_4)_2(H_2O)_2]$ zukommt.

Prag, Institut für pharmazeutische und angewandte Chemie der Karls-Universität und Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Acetylierung von Cellulosefasern.

Von

E. Elöd und H. Schmid-Bielenberg.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 11. 33.)

Es wird die Acetylierung verschiedener nativer Fasern unter Fasererhalt in lufttrockenem Zustande in ihrer Zeitabhängigkeit verfolgt. Die Acetylierungsgeschwindigkeit zeigt Abhängigkeit von der lokalen Veresterungsgeschwindigkeit und von der zwischen- und der innermicellaren Diffusionsgeschwindigkeit, deren Grösse durch den Faserfeinbau gegeben ist. Weiter wird der Einfluss der Beschleunigung der zwischen- und der innermicellaren Diffusionsgeschwindigkeit auf die Reaktionsdauer einerseits und die Eigenschaften der entstehenden Acetate andererseits bei Fasern von verschiedenem Quellungszustand gezeigt.

I. Acetylierung lufttrockener Fasern.

Kinetische Verfolgung der Reaktion.

Die zeitliche Verfolgung der Acetylierung lufttrockener nativer Fasern unter Erhalt ihrer Struktur (z. B. in benzolischem Acetylierungsgemisch) ergibt Kurven vom Typ der in Fig. 1 gezeigten. Ihre Deutung kann in Übereinstimmung mit der Auffassung von R. O. Herzog und G. Londberg[1]) in dem Sinne gegeben werden, dass die Reaktion zunächst an der Oberfläche der Fasern angreift und ihr dann proportional ist, solange sie durch den geraden Anfangsteil der Kurve wiedergegeben wird. Späterhin wird die Reaktion durch die Diffusion des Acetylierungsgemisches durch die schon acetylierten Schichten hindurch in das Innere der Fasern verzögert und entspricht dann dem gebogenen Kurventeil. Für den ersten Teil der Reaktion ist die lokale Veresterungsgeschwindigkeit massgeblich, während der verzögerte Teil vor allem durch die Diffusionsgeschwindigkeit bedingt wird. Spätere Versuche liessen erkennen, dass nur etwa 3% aller Hydroxylgruppen der Cellulose an der Oberfläche der trockenen Fasern liegen und direkt zugänglich sind. Tatsächlich ist also lediglich für deren Veresterung die Acetylierungsgeschwindigkeit nur von der lokalen Veresterungsgeschwindigkeit bedingt. Unter lokaler Veresterungsgeschwindigkeit ist hier die Summe der Geschwindig-

[1]) R. O. Herzog und G. Londberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 329. 1924.

keiten der Teilvorgänge zu verstehen, die in einer Reaktionsfläche der Faser, ohne in das Innere einzudringen, zum Triacetat führen.

Die Proportionalität zwischen Oberfläche und Reaktionsgeschwindigkeit zeigt sich deutlich beim Vergleich der beiden Kupferseiden von 25 und 100 den in Fig. 1. Die feinere Seide (25 den) mit der im Verhältnis zur Masse grösseren Oberfläche zeigt die grössere Reaktionsgeschwindigkeit. Wenn bei gleichen Gewichtsmengen der beiden Seiden in gleichen Reaktionszeiten infolge der gleichgrossen Diffusionsgeschwindigkeiten sich gleichdicke Mäntel von Acetylcellulose um die verschieden starken, noch intakten Kerne gebildet haben, ist der Gesamtumsatz bei der feinfäderigen Seide natürlich grösser als bei der gröberen. Weiterhin ist auch der Diffusionsweg in das Innere bei der ersteren kleiner als bei der letzteren. Daher ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Seide von 25 den auch dann grösser als die der anderen, wenn die Veresterung sich nicht mehr auf die Faseroberfläche beschränkt.

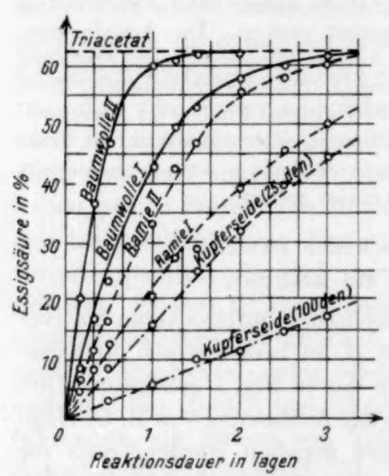


Fig. 1. Acetylierung von Baumwolle, Ramie und Kupferseide bei 45° C.

Vor Abschluss dieser Untersuchungen erschien eine Arbeit von K. Hess und C. Trogus[1]) über die Reaktionsweise der Cellulose, in der auf Grund der chemischen wie auch der röntgenographischen Verfolgung von Veresterungs- und Verätherungsreaktionen an nativen Fasern unter Erhalt ihrer Faserstruktur die micellar-heterogene Reaktionsweise entgegen der Anschauung von Herzog und Londberg vertreten wurde. Nach ihr greift die Reaktion bei den nativen Fasern nicht, wie von Herzog und Londberg angegeben, an der Faseroberfläche an, um von hier schichtenweise in das Innere vorzudringen, sondern sie beginnt an den Micelloberflächen und setzt sich von dort aus in das Micellinnere fort. Eine Entscheidung für die makro- oder für die mikroheterogene Reaktionsweise bei der Veresterung lufttrockener nativer Fasern unter Erhalt ihrer Faserstruktur ist mit

[1]) K. Hess und C. Trogus, Z. physikal. Ch. (B) 15, 157. 1931.

Hilfe des bisher gezeigten Kurventyps nicht möglich. Welche der beiden Reaktionsweisen gilt, hängt vom Verhältnis der zwischenmicellaren zur innermicellaren Diffusionsgeschwindigkeit ab. Erst wenn man, wie weiter unten beschrieben, durch Vorquellung mit Wasser oder Eisessig die zwischenmicellare Diffusionsgeschwindigkeit vergrössert, ist die von Hess beschriebene micellar-heterogene Reaktionsweise gültig (vgl. weiter unten). Die von Hess und Mitarbeitern gezeigten Reaktionskurven haben den auch von uns gefundenen kontinuierlichen Verlauf und zeigen keine Knickpunkte, wie sie A. L. Bernoulli, M. Schenk und W. Hagenbuch[1]) bei der Einwirkung von siedendem Essigsäureanhydrid auf Baumwolle fanden.

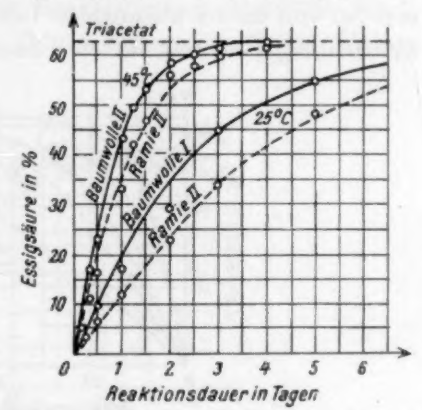


Fig. 2. Acetylierung von Baumwolle und Ramie bei 25 und 45° C.

Erhöht man die Reaktionstemperatur von 25° auf 45° C, dann steigert sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei Baumwolle und Ramie um das Zwei- bis Dreifache (Fig. 2). Schon dieser verhältnismässig geringe Temperatureinfluss macht die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von nichtchemischen Vorgängen, wie Quellung und Diffusion, wahrscheinlich.

Vergleich der Acetylierungsgeschwindigkeiten verschiedener Fasern.

Aus dem Vergleich der Acetylierungsgeschwindigkeiten verschiedener nativer Fasern miteinander Zusammenhänge zwischen der Reaktionsfähigkeit der Fasern und ihrem Feinbau zu finden, ist wegen der nur bedingten Reproduzierbarkeit dieser Versuche nur in beschränktem Masse möglich. Eine nach der Reinigung ausreichend lange gelagerte Baumwolle ergibt unter gleichen Reaktionsbedingungen stets die gleiche Acetylierungskurve; die gleiche Baumwolle, deren Reinigung nach dem gleichen Verfahren in einer anderen Reinigungsoperation vorgenommen wurde, zeigt dagegen eine von der ersten etwas abweichende Acetylierungsgeschwindigkeit, wie dies auch aus

[1]) A. L. Bernoulli, M. Schenk und W. Hagenbuch, Helv. chim. Acta 13, 534. 1930.

Fig. 4a[1]) der HESSschen Arbeit für die Veresterung mit Propionsäure zu ersehen ist. Andererseits war die Reaktionsgeschwindigkeit der gleichen Baumwolle 3 Tage nach beendigter Reinigung eine etwas grössere als nach 3 Monaten, blieb aber nach dieser Zeit weiterhin unverändert. Die Verminderung der Reaktionsfähigkeit durch diese Alterung ist wahrscheinlich auf ähnliche Vorgänge in der Faser zurückzuführen wie die Hysterese, die ja auch bei vielen Quellungsvorgängen und bei von diesen abhängigen Reaktionen beobachtet wird[2]). Diese Erscheinung etwa nur auf eine Änderung des Quellungszustandes zu-

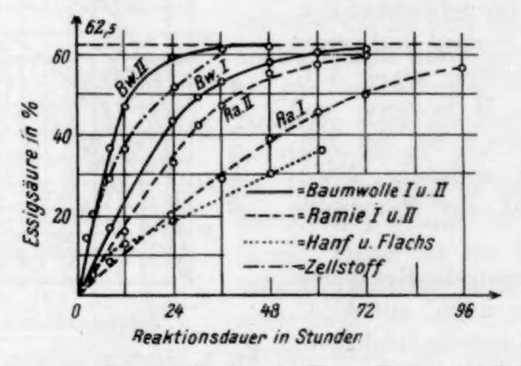


Fig. 3. Acetylierung von Baumwolle, Ramie, Hanf, Flachs und Zellstoff bei 45° C (lufttrocken).

rückzuführen, ist unmöglich, da sich keine Zusammenhänge zwischen dem Feuchtigkeitsgehalt der lufttrockenen Fasern und ihrer Reaktionsfähigkeit erkennen liessen.

In Fig. 3 ist der Verlauf der Acetylierungen von Baumwolle, Ramie, Hanf, Flachs und Edelzellstoff miteinander verglichen. Baumwolle I und II bzw. Ramie I und II sind Fasern gleicher Lieferung aber aus verschiedenen Reinigungsoperationen. Die Lage und Steilheit der verschiedenen Acetylierungskurven lässt eine Regelmässigkeit zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit der Fasern und ihrer Feinstruktur insofern erkennen, als mit zunehmender Parallelorientierung der Micelle in den Fasern in der Reihenfolge Zellstoff, Baumwolle, Ramie, Hanf und Flachs die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt.

---

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **15**, 172. 1931. [2]) K. HESS, Chemie der Cellulose, S. 659 und 684. 1928.

II. Acetylierung nativer Fasern verschiedener Feuchtigkeit.

In Fig. 4 ist unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen vergleichsweise die Acetylierungsgeschwindigkeit von nahezu absolut trockener (0·1 % H_2O), ferner von luftfeuchter (6·7 % H_2O) und schliesslich von durch Vorquellung mit Wasser befeuchteter (24·4 % H_2O) Baumwolle dargestellt. Die bei diesen Versuchen sich besonders ausgeprägt zeigende Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Feuchtigkeitsgehalt der Fasern führte zur systematischen Untersuchung dieser Zusammenhänge.

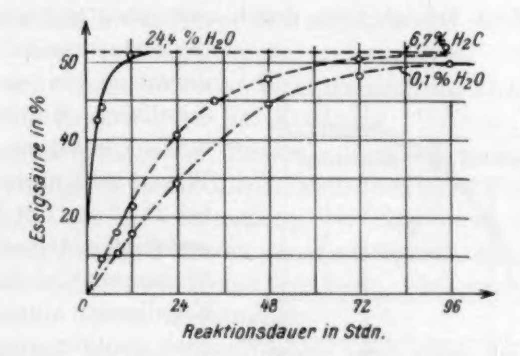


Fig. 4. Acetylierung von Baumwolle verschiedener Feuchtigkeit unter Fasererhalt bei 45° C.

Steigerung der Reaktionsfähigkeit durch zwischenmicellare Vorquellung mit Wasser.

Die Verfolgung der Reaktionsfähigkeit in Abhängigkeit von der Faserfeuchtigkeit ergibt Kurven mit S-förmigem Verlauf, wie sie in Fig. 5 für Baumwolle II und IV wiedergegeben sind. Die Reaktionsfähigkeit wurde an dem Essigsäuregehalt nach 2stündiger Acetylierung bei 25° C gemessen. Sie ist bei absolut trockenen Fasern äusserst gering und lässt in dieser Zeit nur einen Essigsäuregehalt von 1 bis 2 % erreichen. Der zunächst flache Verlauf der Kurven zeigt, dass auch lufttrockene Fasern noch recht reaktionsträge sind. Mit zunehmender Feuchtigkeit steigt die Reaktionsfähigkeit sehr stark. Von einem Wendepunkt ab nimmt die Beschleunigung der Veresterungsgeschwindigkeit bei Steigerung der Faserfeuchtigkeit wieder ab, um in dem flachen Kurvenstück wieder Null zu werden. Weitere Wasserzugabe bewirkt dann keine weitere Steigerung der Reaktionsfähigkeit.

Die Aufnahme von Wasser erfolgt nach S. E. SHEPPARD[1]) und nach E. FILBY und O. MAAS[2]) bis zu einem Gehalt von 4 bis 6 % in der Cellulose, wie das dem Feuchtigkeitsgehalt lufttrockener Baumwolle entspricht, durch Bindung an reaktionsfähigen Hydroxylgruppen an der Oberfläche der Micelle. Mehrere Forscher wie I. R. KATZ[3]) und A. R. URQUHART und A. M. WILLIAMS[4]) führen die grosse erste Quellungswärme, die grosse erste Dampfdruckerniedrigung und Volumkontraktion nur auf die Auswirkung der ersten sehr intensiven Adsorption an der grossen inneren Oberfläche zurück, ohne die Bindung an Hydroxylgruppen zur Erklärung heranzuziehen. Die weitere Wasseraufnahme erfolgt dann durch wesentlich geringere Kräfte als die erste, nämlich durch Kondensation in den zwischenmicellaren Kapillaren. Nach A. R. URQUHART und A. M. WILLIAMS[4]) nimmt Baumwolle bei 25° C aus mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre 22·6 % Wasser auf[5]), dabei werden alle Kapillaren aufgefüllt. Auch nach röntgenographischen Befunden von H. MARK[6]) verläuft die Faserquellung in Wasser bis zu dem Sättigungswert von 20 bis 25 % zwischenmicellar. Das Wasser tritt also nur in die Hohlräume zwischen die Micelle ein und lockert nur deren mechanischen Zusammenhalt unter Aufweitung der Kapillaren[7]).

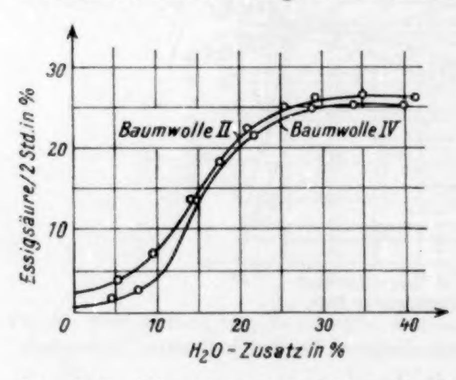


Fig. 5. Reaktionsfähigkeit in Abhängigkeit von der Faserfeuchtigkeit bei 25° C.

[1]) S. E. SHEPPARD, Trans. Farad. Soc. **29**, 1, 80. 1932. J. physical Chem. **33**, 1817. 1929; **34**, 1158. 1930; **36**, 930. 1932. Cell.-chem. **14**, 83. 1933. [2]) E. FILBY und O. MAAS, Canad. J. Res. **7**, 162. 1932. Ref. Zbl. **1**, 599. 1933. [3]) Micellartheorie und Quellung der Cellulose in K. HESS, Chemie der Cellulose, S. 667. 1928. [4]) A. R. URQUHART und A. M. WILLIAMS, J. Textile Inst. **15**, 433. 1924. [5]) In den angeführten Arbeiten werden voneinander stark abweichende Werte für den Sättigungsgehalt der Fasern angegeben. Das kann zum Teil in der Natur und Vorbehandlung der untersuchten Fasern, zum Teil in den gewählten Bestimmungsmethoden begründet sein. Durch diese Unsicherheit wird jedoch die Deutung der obigen Kurven keineswegs beeinflusst, da wir sicher sein können, den wahren Sättigungswert erreicht zu haben. [6]) H. MARK, Physik und Chemie der Hochmolekularen, S. 95 und ff. 1933. [7]) Vgl. dagegen G. E. SHEPPARD, Ref. in Cellulosechemie **14**, 83. 1933.

Diese Kenntnisse geben uns die Deutung der oben gezeigten Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit vom Quellungszustand der Fasern. Die Poren der trockenen und lufttrockenen Fasern sind sehr eng. Das Reaktionsgemisch kann infolge der geringen Diffusionsgeschwindigkeit durch diese nur langsam an die Micelloberflächen und ihre Hydroxylgruppen im Innern der Fasern gelangen. Die Veresterung setzt an der Faseroberfläche ein und wird im Innern durch die Diffusionsgeschwindigkeit verzögert. Zugegebenes Wasser wird in den Poren unter Aufweitung der Kapillaren adsorbiert. Durch diese erweiterten Micellzwischenräume vermag das Acetylierungsgemisch schneller in das Innere einzudringen und mit einer grösseren Anzahl von Hydroxylgruppen zu reagieren. Die Reaktionsfähigkeit erreicht ihren höchsten Wert, sobald alle Kapillaren gefüllt und aufgeweitet sind, also bei der Sättigung. Weitere Wasserzugabe bedingt keine Steigerung der Reaktionsfähigkeit mehr, da die Diffusionsgeschwindigkeit an die Micelloberflächen nicht mehr vergrössert werden kann. Dass die Aufweitung der Kapillaren tatsächlich so ausschlaggebend für die Diffusionsgeschwindigkeit und damit für die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit sein kann, wird nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz verständlich.

Unterbrechen wir die Acetylierung nach einer Zeit, die für die vollständige Acetylierung der an den erreichbaren Micelloberflächen liegenden Hydroxylgruppen ausreicht, aber zu kurz ist für den Fortschritt der Reaktion durch Diffusion in das Innere der Micelle, so müssen wir alle Hydroxylgruppen verestert haben, die an den Micelloberflächen von vornherein reaktionsfähig waren oder im Laufe der Quellung reaktionsfähig wurden. Die Reaktionsdauer von 2 Stunden bei 25° C ist etwa $^1/_{12}$ der zur vollständigen Veresterung von Baumwolle nach optimaler Vorquellung mit Wasser erforderlichen Zeit, wie aus Fig. 4 durch Schätzung ermittelt wurde. Während dieser Zeit ist die Diffusion und das Fortschreiten der Veresterung in das Innere der Micelle zu vernachlässigen. Tatsächlich zeigen die Reaktionsfähigkeiten der trockenen und lufttrockenen Fasern, gegeben durch die innerhalb von 2 Stunden erfolgte Aufnahme von 0·5 bis 2% Essigsäure, dass nur ein kleiner Bruchteil aller Hydroxylgruppen verestert worden ist und dass die Reaktion keinesfalls in das Innere der Fasern oder der Micelle eingedrungen sein kann. Andererseits folgt aus diesen Versuchen, dass die Zahl der an der Faseroberfläche gelegenen Hydroxylgruppen nur klein ist (höchstens 3%), dagegen

werden beim optimalen Feuchtigkeitsgehalt alle Micellen durch Kapillarenaufweitung leicht zugänglich und alle an ihrer Oberfläche gelegenen Hydroxylgruppen können verestert werden. Der Acetylgehalt gibt uns infolgedessen hier auch die Zahl der an den Micelloberflächen gelegenen Hydroxylgruppen. In Tabelle 1 sind die Essigsäuregehalte nach 2 stündiger Acetylierung der verschiedenen Fasern nach optimaler Vorquellung, sowie auch ihre Wassergehalte im lufttrockenen Zustande zusammengestellt. Wie auch aus Fig. 6 ersichtlich, liegen die erreichten Acetylgehalte der angeführten Fasern mit Ausnahme von Edelzellstoff alle bei etwa 25 %. Das besagt, dass 40 % aller Hydroxylgruppen bei allen diesen Fasern an Micelloberflächen liegen, wie das mit den bekannten röntgenographischen Schätzungen der Micellgrösse und auch mit den Befunden von K. Hess und C. Trogus[1]) bei der röntgenographischen Verfolgung der Acetylierung übereinstimmt.

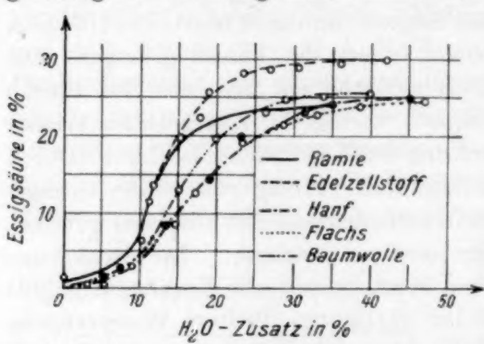


Fig. 6. Reaktionsfähigkeit in Abhängigkeit von der Faserfeuchtigkeit.

Tabelle 1.

Faserart	Baumwolle II	Baumwolle IV	Ramie II	Ramie III	Hanf	Flachs	Zellstoff
Proz. Essigsäure gebunden in 2 Std. bei 25° C	26·3	25·4	24·2	23·8	24·3	24·2	29·5
Feuchtigkeitsgehalt der lufttrockenen Fasern in Proz. .	5·7	4·7	4·6	5·4	5·4	5·8	7·5

Wenn hier jede Hydroxylgruppe an den Micelloberflächen verestert worden ist, muss sich aus dem Acetylgehalt rückwärts der Wassergehalt der lufttrockenen Fasern zu 11 % berechnen unter der Voraussetzung, dass jede der jetzt veresterten Hydroxylgruppen dann ein Molekül Wasser gebunden enthält. Dass die in der zweiten Spalte

[1]) K. Hess und C. Trogus, Z. physikal. Ch. (B) 15, 185. 1931.

der Tabelle 1 angeführten Werte niedriger liegen als dieser errechnete Wert von 11 % kann dadurch erklärt werden, dass in den lufttrockenen Fasern nicht alle an den Micelloberflächen liegenden Hydroxylgruppen abgesättigt sind. Zum Teil, weil sie je nach dem Feuchtigkeitsgehalt auch wieder Wassermoleküle abspalten, zum Teil aber auch, weil bei der hohen Parallelität der Micelle in den untersuchten Fasern ein Teil der Hydroxylgruppen in Berührungsflächen liegt, durch ihre gegenseitige Anziehung den Zusammenhalt der Micelle aneinander bewirkt und daher für die Wasserbindung nicht frei ist. Andererseits ist auch die Festlegung der 2stündigen Reaktionsdauer etwas willkürlich und es ist sehr wohl möglich, dass auch schon ein Teil der nahe an den Micelloberflächen gelegenen Hydroxylgruppen dabei mitverestert worden ist.

Gleiche Reaktionsfähigkeitssteigerung bei den verschiedenen Fasern deutet auf gleichen micellaren Aufbau mit gleichen Micelloberflächen.

Der Vergleich der Quellungs-Reaktionsfähigkeitskurven von Baumwolle II und IV, Ramie II und III, Flachs und Hanf (siehe Fig. 5 bis 7 und Tabelle 1) lässt erkennen, dass diese Fasern alle nach entsprechender Vorquellung nahezu die gleiche Reaktionsfähigkeit zeigen, obwohl sie lufttrocken verschieden schnell acetyliert werden. Durch die Verfolgung der Acetylierung der lufttrockenen Fasern unter Erhalt ihrer Faserstruktur in Abhängigkeit von der Zeit konnte gezeigt werden, dass mit zunehmender Parallelorientierung der Micelle in den Fasern die Reaktionsfähigkeit in der Reihenfolge Baumwolle, Ramie, Hanf und Flachs abnimmt. Je ausgeprägter die Parallelorientierung der Micelle in den Fasern ist, um so enger sind die Diffusionskanäle und um so kleiner ist die Diffusionsgeschwindigkeit. Sind die Micelloberflächen durch entsprechende Vorquellung besser zugänglich geworden, dann fällt der durch die zwischenmicellare Diffusionsgeschwindigkeit bedingte Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten bei den verschiedenen Fasern fort. Da die lokale Veresterungs-

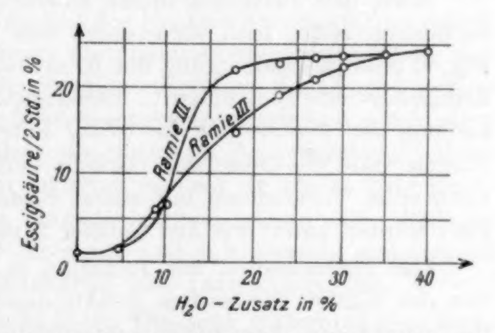


Fig. 7. Reaktionsfähigkeit in Abhängigkeit von der Faserfeuchtigkeit bei 25° C.

geschwindigkeit für alle Fasern gleichgross anzunehmen ist, sprechen dann die nahezu gleichen Acetylgehalte nach 2 Stunden für einen weitgehend gleichartigen micellaren Aufbau der verschiedenen Fasern mit gleichen Micelloberflächen.

Auch der Unterschied der Acetylierungsgeschwindigkeiten von gleichen lufttrockenen Fasern aus verschiedenen Reinigungsoperationen (siehe Fig. 3) fällt bei optimal vorgequollenen Fasern fort, wie aus Fig. 5 und 7 zu ersehen ist. Faktoren noch unbekannter Art beeinflussen bei der Acetylierung lufttrockener Fasern die Diffusionsgeschwindigkeit und mit ihr die Veresterungsgeschwindigkeit. Werden diese Einflüsse durch die Vorquellung ausgeschaltet, so ergibt sich bei gleichen Fasern wegen der gleichen Micelloberfläche die gleiche Reaktionsfähigkeit.

Dass die Reaktionsfähigkeit des Edelzellstoffes von den Reaktionsfähigkeiten der anderen untersuchten Fasern abweicht, kann aus der Verschiedenheit des natürlichen Vorkommens und der Gewinnung sehr wohl verstanden werden.

Innermicellare Quellung während der Veresterungsreaktion.

Nach den Befunden dieser Quellungs-Reaktionsfähigkeitsuntersuchungen sollte man annehmen, dass z. B. bei Ramie III (siehe Fig. 7) eine Beschleunigung der Reaktion nur bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 20% eintritt. Demgegenüber zeigte sich bei der Darstellung der Acetate für die weiter unten beschriebenen Fraktionierungen, dass bei dieser eine weitere Verkürzung der Reaktionsdauer nach einer Vorquellung mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 30% erzielt werden kann, wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist.

Das Fortschreiten der Reaktion in das Micellinnere ist ausser von der lokalen chemischen Reaktionsgeschwindigkeit bedingt durch die innermicellare Diffusionsgeschwindigkeit. Diese wird nun bei der Acetylierung nach 30%iger Vorquellung wahrscheinlich als Folge des erhöhten Essigsäuregehaltes im Acetylierungsgemisch gegenüber schwächerer Feuchtung durch gesteigerte innermicellare Quellung während des Acetylierungsvorganges noch vergrössert. Diese gesteigerte innermicellare Quellung durch das essigsäurereichere Acetylierungsgemisch kann bei der guten Kühlung des Reaktionsgemisches nur zu Beginn der Acetylierung stattfinden, da wir bei der hier gewählten Darstellungsmethode das Acetylierungsgemisch abgesaugt und erneuert haben, sobald sich grössere Mengen Essigsäure gebildet

hatten. Die durch die innermicellare Quellung bewirkte Steigerung der Reaktionsfähigkeit wirkt trotz des Gemischwechsels unverändert fort.

Acetyliert man nebeneinander Baumwolle, die mit 30% Wasser, und solche, die mit 25% Eisessig vorgequollen wurde, so ist die Reaktionsdauer in beiden Fällen nahezu gleich (etwa 45 Stunden). Die gleiche Beschleunigung der Acetylierungsgeschwindigkeit gegenüber der lufttrockenen Baumwolle macht es wahrscheinlich, dass auch die Vorquellung mit Eisessig wie die mit Wasser zwischenmicellar verläuft. Zumal für eine innermicellare Quellung bei der Einwirkung von Eisessig auf Cellulosefasern röntgenographisch keine Anzeichen gefunden worden sind, im Gegensatz zu der Einwirkung von Salpetersäure[1]), Perchlorsäure[2]) und andere Säuren, sowie von Lösungen von Alkalihydroxyden und gewissen Salzen, wie Chlorzink, Rhodancalcium und anderen in höheren Konzentrationen. Dass tatsächlich die Vorquellung mit Eisessig der mit Wasser gleichartig, also zwischenmicellar verläuft, geht eindeutig aus den gleichzeitig von L. THORIA[3]) ausgeführten Versuchen hervor, in denen nebeneinander LINTERS mit steigenden Mengen von Eisessig einerseits und von Wasser andererseits vorgequollen und unter Inlösunggehen des Reaktionsproduktes acetyliert wurden. Der Einfluss der zwecks Vorquellung zugegebenen Menge von Eisessig und Wasser auf die Zusammensetzung des Acetylierungsgemisches und damit auf die Acetylierungsgeschwindigkeit wurde stets dadurch ausgeschaltet, dass die einzelnen Acetylierungsgemische eine entsprechende Korrektur erhielten, so dass sie alle in ihrer Endzusammensetzung wieder einander gleich waren. Die Wirkung der Vorquellung mit Wasser einerseits und mit Eisessig andererseits äussert sich grundsätzlich gleichartig, also zwischenmicellar.

Im Gegensatz hierzu verläuft die Quellung während des Veresterungsvorganges selbst innermicellar. Dass für diese innermicellare Quellung die Stärke und Konzentration der in dem Acetylierungsgemisch gebildeten Ansolvosäure[4]) massgeblich ist, glauben wir aus der Abhängigkeit der Veresterungsgeschwindigkeit von dem zugesetzten Katalysator sowie von seiner Menge schliessen zu können,

[1]) K. ANDRESS, Z. physikal. Ch. (A) **136**, 279. 1928. Vgl. auch H. MARK, Physik und Chemie der Cellulose, S. 186. 1933. [2]) K. ANDRESS und L. REINHARDT, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 425. 1930. [3]) Hierüber wird in der Angew. Ch. berichtet. [4]) W. FREY und E. ELÖD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2558. 1931.

da ja auch E. Elöd und W. Frey[1]) bei der Formylierung der Cellulose entsprechende Zusammenhänge fanden. Ausser in der Bildung der Ansolvosäure, die ihre quellende Wirkung sicherlich auch auf die nicht veresterte Cellulose ausübt, wirkt sich der erhöhte Essigsäuregehalt auch direkt aus, da essigsäurehaltige Acetylierungsgemische quellend und auch lösend auf die gebildete Acetylcellulose einwirken. Aus beiden Gründen vergrössert nach optimaler zwischenmicellarer Vorquellung erhöhter Essigsäuregehalt im Acetylierungsgemisch die innermicellare Diffusionsgeschwindigkeit durch gesteigerte oder beschleunigte innermicellare Quellung während der Veresterung.

Während bei der zwischenmicellaren Vorquellung der jeweilige Quellungsendwert schon bei der Zugabe des Acetylierungsgemisches erreicht ist, setzt die innermicellare Quellung erst mit Beginn der Veresterung ein. Bei letzterer tritt als neuer Faktor noch die Geschwindigkeit auf, mit der die jeweilige Quellungsstufe sich einstellt. Wie weit sich der Einfluss der freien Essigsäure und der Ansolvosäure im Acetylierungsgemisch auf den Quellungsgrad und auf die Quellungsgeschwindigkeit erstreckt, ist noch nicht zu ersehen.

Dass tatsächlich sowohl die zwischenmicellare, wie auch die innermicellare Quellung die Acetylierungsgeschwindigkeit massgebend beeinflussen, geht ausser aus den schon angeführten Befunden aus weiteren Versuchen von L. Thoria[2]) hervor.

III. Abhängigkeit der Eigenschaften verschiedener Faseracetate von ihren Darstellungsbedingungen.

Als Simultanreaktion verläuft neben der Acetylierung die Acetolyse. Sie bewirkt die Verkürzung der Cellulose-Hauptvalenzketten durch Aufspaltung einzelner Sauerstoffbrücken. Die so entstehenden Bruchstücke können so klein sein, dass sie sich in dem Acetylierungsgemisch und in den Waschmitteln lösen, oder es können aber auch grössere Moleküle sein, die in den Acetaten verbleiben und deren Eigenschaften beeinflussen. Neben der Aufspaltung in diese im Verhältnis zur Kettenlänge der nativen Cellulose kleinen Abbauprodukte (die, wie Fraktionierungen gezeigt haben, höchstens 10 bis 20% der gesamten Substanz betragen) tritt aber auch allgemein eine Verkürzung sämtlicher Hauptvalenzketten ein.

---

[1]) W. Frey, Diss., Karlsruhe 1928. [2]) L. Thoria. Hierüber wird a. a. O. berichtet.

Die Acetolysengeschwindigkeit hängt bekanntlich ihrerseits ab von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer (Celluloseacetat, Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Schwefelsäure) und der Temperatur. Die Acetolysengeschwindigkeit bedingt zusammen mit der Reaktionsdauer die Menge der entstehenden Acetolysenprodukte. Um die Acetolysengeschwindigkeit zurückzudrängen, wurde nach K. Hess, C. Trogus und D. Osswald[1]) mit nur 65 mg Schwefelsäure/10 g Cellulose (gegenüber 0·5 g/10 g Cellulose bei den bisher beschriebenen Versuchen) acetyliert. Andererseits haben wir das Acetylierungsgemisch abgesaugt und erneuert, sobald sich durch den Umsatz mit dem Feuchtigkeitswasser und durch die Veresterung grössere Mengen Essigsäure gebildet hatten. Den Einfluss der Temperatur auf die Acetolysengeschwindigkeit und der Reaktionsdauer auf die Menge der Acetolysenprodukte und damit auf die Eigenschaften der Acetate haben wir im folgenden untersucht.

Die Charakterisierung der Acetate erfolgte durch Fraktionierung und Ermittlung der Molekulargewichte der Fraktionen. Solche Fraktionierungen wurden nach den ersten Arbeiten von M. J. Duclaux und E. Wollman[2]), W. Kumichel[3]), H.-J. Rocha[4]) und J. G. Mac Nally und A. P. Godbout[5]) in letzter Zeit von E. Elöd und A. Schrodt[6]), R. O. Herzog und A. Deripasko[7]), F. Ohl[8]) u. a. zur Klärung wissenschaftlicher Probleme und zur Charakterisierung technischer Produkte wiederholt vorgenommen. Die Fraktionierung nahmen wir durch Fällung aus der Chloroformlösung der Acetate mittels Methanol vor. Die Ermittlung der Molekulargewichte erfolgte nach H. Staudinger aus der Viscosität der Acetate in $^1/_{200}$ mol. Lösung in *m*-Kresol.

Zunächst wurde bei der gleichen Reaktionstemperatur von 45° C die Acetylierungsdauer durch Vorquellung mit wechselnden Wassermengen verändert. Wie aus Fig. 8 und 9 und Tabelle 2 zu ersehen ist, wurden Ramie III und Edelzellstoff zusätzlich auf 10, 20 und 30 %

[1]) K. Hess, C. Trogus u. D. Osswald, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 165. 1929. [2]) M. J. Duclaux und E. Wollman, Bl. Soc. chim. France **27**, 414. 1920. [3]) W. Kumichel, Kollch. Beih. **26**, 161. 1928. [4]) H.-J. Rocha, Kollch. Beih. **30**, 230. 1930. [5]) J. G. MacNally und A. P. Godbout, J. Am. chem. Soc. **51**, 3095. 1929. [6]) E. Elöd und A. Schrodt, Angew. Ch. **44**, 933. 1931, sowie A. Sdhrodt, Diss., Karlsruhe 1931. [7]) R. O. Herzog und A. Deripasko, Cellulosechem. **13**, 25. 1932. [8]) Kunstseide **14**, 3. 1932.

gefeuchtet acetyliert. Es ist deutlich zu ersehen, dass die Reaktionsdauer mit zunehmendem Feuchtigkeitsgehalt der Fasern abnimmt und gleichzeitig die Molekulargewichte der Acetate steigen. In Fig. 8 bis 10 geben die Abszissen den Mengenanteil der Fraktionen in Prozenten der fraktionierten Acetate an, während die Ordinaten die

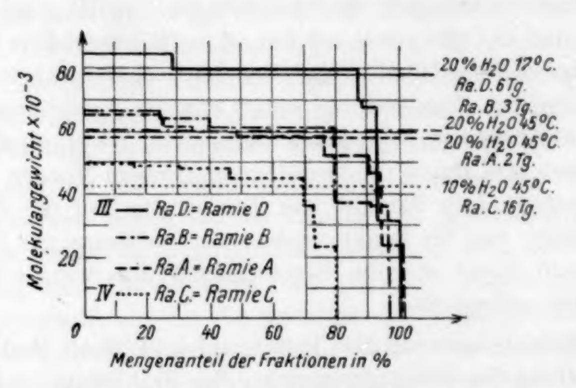


Fig. 8. **Fraktionierung verschiedener Acetate.**

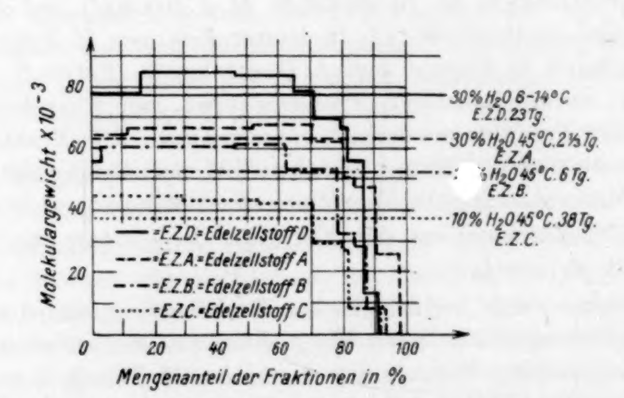


Fig. 9. **Fraktionierung verschiedener Acetate.**

Grösse der Molekulargewichte wiedergeben. Die Kennzeichnungen in den Figuren stehen neben den durchschnittlichen Molekulargewichten der unfraktionierten Acetate. In Tabelle 2 werden die Molekülgrössen durch die Angabe des durchschnittlichen Molekulargewichtes der unfraktionierten Acetate und durch die der grösst- und kleinstmolekularen Fraktionen mit deren Mengenanteilen wiedergegeben.

Tabelle 2.

Acetat	H_2O-Gehalt d. Fasern in %	Dauer der Reaktion in Tagen	Essigsäuregehalt in %	Molekulargewicht				
				Durchschnitt	max.	Menge in %	min.	Menge in %
Ramie C	10	16	59·3	43000	49000	16—45	23000	6
B	20	3	60·8	60000	66000	24	37000	18
A	30	2	—	58000	65500	25	23000	6
Zellstoff C	10	38	61·0	37500	44300	28	8300	10
B	20	6	59·3	52500	61000	62	8000	6
A	30	2⅓	60·2	63000	67500	71	26000	8

Ramie A und B haben nahezu das gleiche durchschnittliche Molekulargewicht und auch die grösstmolekulare Fraktion zeigt die gleiche Molekülgrösse und Menge bei beiden Acetaten. Der Anteil des nicht ausfällbaren Eindampfrestes ist bei Ramie B mit 18 % so gross, dass man annehmen muss, dass er noch einen Teil des sonst ausfällbaren Acetates enthält. Durch nochmalige Fraktionierung der

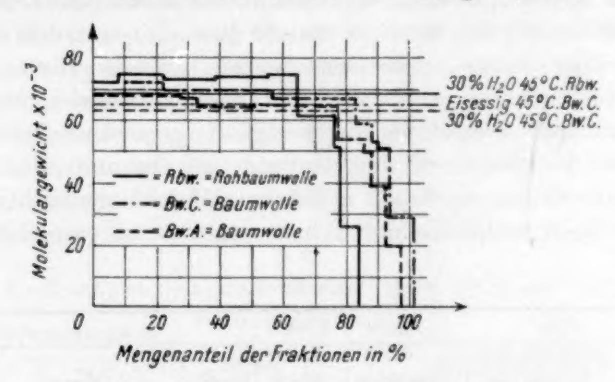


Fig. 10. Fraktionierung verschiedener Acetate.

Fraktionen erreicht man eine weitere Trennung in höher- und niedrigermolekulare Anteile, die wieder weiter zerlegt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen hat jedoch eine weitere Fraktionierung kein Interesse. Wiederholt man eine Fraktionierung unter möglichst gleichen Bedingungen, dann zeigt sich, dass die Reproduzierbarkeit derartiger Fraktionierungen nur eine beschränkte ist, da die Fraktionen in von der ersten Fraktionierung abweichenden Mengen ausfallen und auch nicht genau das gleiche Molekulargewicht ergeben. Da einfache Beziehungen zwischen Fällungspunkt einerseits

und Molekulargewicht und Menge der Fraktion andererseits nicht zu erkennen sind, ist anzunehmen, dass die Temperatur, die Fällungs- und Abtrennungsgeschwindigkeit und ähnliche Faktoren hier mitwirken. Ausserdem ergeben aber auch Acetylierungen unter weitgehend gleichen Bedingungen nicht vollkommen gleiche Acetate. Aus diesen Gründen stimmen die Ramieacetate A und B innerhalb der Reproduzierbarkeit solcher Versuche überein. In Fig. 10 findet sich der Vergleich von Baumwolle A und C, die nach der Vorquellung mit 30% Wasser einerseits und mit 25% Eisessig andererseits in nahezu gleichen Acetylierungszeiten erhalten wurden. Ihre Fraktionierungen ergeben auch nahezu gleiche Molekülgrössen.

Während bisher Versuche wiedergegeben wurden, die bei gleicher Reaktionstemperatur eine Änderung der Reaktionsdauer durch wechselnde Vorquellung erzielten, sind in Tabelle 3 Versuche zusammengefasst, in denen nach gleicher Vorquellung Acetate bei verschiedenen Temperaturen dargestellt wurden. In diesen Versuchen zeigt sich deutlich, dass die Reaktionsdauer durch eine Erniedrigung der Temperatur wohl verlängert wird, dass aber trotzdem die Molekulargewichte der entstehenden Acetate grösser werden. Durch Temperaturerhöhung wird also die Acetolysengeschwindigkeit in stärkerem Masse erhöht als die Acetylierungsgeschwindigkeit. Möglichst tiefe Temperaturen sind demnach, wie bekannt, für die Darstellung von Celluloseacetaten mit hohem Molekulargewicht erforderlich, um einen acetolytischen Abbau möglichst zu vermeiden.

Tabelle 3.

Acetat	H_2O-Gehalt d. Fasern in %	Temp. in °C	Dauer der Reaktion in Tagen	Essigsäuregehalt in %	Molekulargewicht				
					Durchschnitt	max.	Menge in %	min.	Menge in %
Ramie B	20	45	3	60·8	60500	66000	24	36500	6
D	20	17	6	58·6	78500	84500	28	32000	8
Baumw. A	30	45	2	60·2	62300	67000	33	19300	5
B	20	17	3	60·3	78500	92000	24	36500	9
Rohbw. A	30	45	7	60·9	68000	73800	65	25400	6
B	30	6—14	22	61·1	91800	97000	85	38000	6
Zellstoff A	30	45	2 1/3	60·2	63000	67500	70	26000	8
D	30	6—14	23	60·7	77500	84000	64	13000	5

Im Laufe dieser Untersuchungen wurde das Acetat mit dem höchsten durchschnittlichen Molekulargewicht aus ungereinigter, nur

entfetteter Baumwolle (Rohbaumwolle B) nach einer Vorquellung mit 30% Feuchtigkeitsgehalt bei 6° bis 14° C dargestellt. Seine Fraktionierung zeigte, dass etwa 85% des Acetates ein Molekulargewicht von 96000 hatte, einer Kettenlänge von 330 bis 340 Glucoseeinheiten entsprechend. Die Acetylierung der gleichen Rohbaumwolle nach 30%iger Vorquellung bei 45° C ergab ein Acetat, das dem der Baumwolle A (unter den gleichen Bedingungen dargestellt) sehr ähnlich war, wie aus Fig. 10 und auch aus Tabelle 3 zu ersehen ist. Sowohl das Durchschnittsmolekulargewicht des unfraktionierten Acetates der Rohbaumwolle wie auch das Molekulargewicht seiner grösstmolekularen Fraktion liegen etwa 10% über den entsprechenden Werten von Baumwolle A. Das beweist, dass das hier angewandte Reinigungsverfahren mit 1%iger Natronlauge nach der Bleiche in 0·2%iger Chlordioxydlösung die Fasern nur wenig angreift, und dass die Eigenschaften der erhaltenen Acetate (hier durch die Molekulargewichte ihrer Fraktionen charakterisiert) in erster Linie von den gewählten Acetylierungsbedingungen abhängen.

Eine Zusammenstellung der aus allen untersuchten Fasern unter gleichen Bedingungen dargestellten Acetate gibt Tabelle 4 wieder. Auffallend ist auch hier die ausserordentliche Übereinstimmung zwischen den Acetaten von Baumwolle A, Zellstoff A und Hanf, denen auch das von Ramie A sehr ähnlich ist. (Es sei dabei auf die ausserordentlich hohen Molekulargewichte der Zellstoffacetate und ihre Ähnlichkeit mit den Acetaten der anderen Fasern hingewiesen.) In

Tabelle 4. Acetate dargestellt nach der Vorquellung mit 30% Wasser bei 45° C.

Acetat	Dauer der Reaktion in Tagen	Essigsäuregehalt in %	Molekulargewicht				
			Durchschnitt	max.	Menge in %	min.	Menge in %
Ramie A	2	—	58000	65500	25	23800	6
Baumwolle A	2	60·2	62300	67000	33	19300	5
Rohbaumwolle A	7	60·9	68000	73800	65	19300	—
Zellstoff A	$2\frac{1}{3}$	60·2	63000	67500	70	25400	6
Hanf	$1\frac{2}{3}$	60·5	63000	69000	34	10500	2—3
Flachs	—	61·2	53500	58200	15	9400	3
Triacetat technisch	—	60·0	34800	42000	44	8200	7
Baumwolle D unter Inlösunggehen acetyliert	$\frac{1}{6}$ b. 15° C	—	30700	36000	—	6400	—

Tabelle 4 wurde die Fraktionierung eines technischen Triacetates zum Vergleich mit den von uns unter Fasererhalt dargestellten Acetaten aufgenommen. Es zeigt sich, dass die für dieses technische Produkt ermittelten Molekülgrössen mit den für ähnliche technische Triacetate nach den verschiedensten Methoden in Arbeiten von E. H. Büchner und P. I. P. Samwel[1]), Jean Grard[2]), R. O. Herzog und A. Deripasko[3]), H. Staudinger und H. Freudenberger[4]), W. Haller[5]) u. a. gefundenen Werten übereinstimmen. Ein von uns unter Inlösunggehen dargestelltes Acetat (siehe Tabelle 4) entspricht ebenfalls diesen Produkten. Dagegen weisen alle von uns unter Erhalt der Faserstruktur dargestellten Acetate höhere Molekulargewichte auf. Diese Befunde stehen in Einklang mit den Anschauungen von H. Staudinger und Mitarbeitern[6]), jedoch in Gegensatz zu denen von H. Mark[7]), A. I. Stamm[8]) und E. Schmidt, K. Meinel, W. Jandebeur und W. Simson[9]).

Tabelle 5.

Acetat	H_2O-Gehalt der Fasern in %	Temperatur in °C	Dauer der Reaktion in Tagen	Essigsäuregehalt in %	Molekulargewicht durchschntl.
Ramie D......	20	17	6	58·6	78500
Baumwolle B...	20	17	3	60·3	78500
Zellstoff D.....	30	6—14	23	60·7	77500
Rohbaumwolle B.	30	6—14	22	61·1	91800

Wenn wir mit H. Staudinger sehr lange Hauptvalenzketten mit 750 und mehr Glucoseeinheiten in der nativen Faser annehmen, dann zeigt sich aus den angeführten Versuchen die grosse Empfindlichkeit dieser Ketten bei chemischen Reaktionen. Die längsten hier festgestellten Ketten von etwa 340 Glucoseeinheiten sind demnach nur Bruchstücke der natürlichen Kettenlänge, die bei den üblichen weniger schonenden Darstellungsverfahren noch wesentlich kleiner werden.

[1]) E. H. Büchner und P. I. P. Samwel, Pr. Roy. Soc. **33**, 749. 1930. Trans. Farad. Soc. **29**, 32. 1933. [2]) Jean Grard, J. Chim. physique **29**, 287. 1932. [3]) R. O. Herzog und A. Deripasko, Cellulosechemie **13**, 25. 1932. [4]) H. Staudinger und H. Freudenberger, Hochmolekulare organische Verbindungen, S. 473. 1932. [5]) W. Haller, Koll. Z. **49**, 80. 1929. [6]) H. Staudinger, Hochmolekulare organische Verbindungen, S. 473, 485 und 493. [7]) H. Mark, Physik und Chemie der Cellulose, S. 197. 1933. [8]) A. I. Stamm, J. Am. chem. Soc. **52**, 3047. 1930. [9]) E. Schmidt, K. Meinel, W. Jandebeur und W. Simson, Cellulosechemie **13**, 129. 1932.

Wenn oben aus der gleichen maximalen Reaktionsfähigkeit nach optimaler Vorquellung bei den verschiedenen Fasern auf das gleiche Aufbauprinzip mit gleichen oder nahezu gleichen Micelloberflächen geschlossen wurde, so führt hier das Auftreten von gleichgrossen Kettenbruchstücken nach der Acetylierung der verschiedenen Fasern unter gleichen Bedingungen zu der Annahme, dass die in den Micellen zusammengefassten Hauptvalenzketten in den verschiedenen Fasern ebenfalls gleiche oder nahezu gleiche Länge haben[1]).

Molekulargewichtsbestimmung.

Die Molekulargewichte der Celluloseacetate und ihrer Fraktionen wurden nach H. STAUDINGER[2]) aus den Viscositäten ihrer $^1/_{200}$ mol. Lösungen in *m*-Kresol ermittelt. Jede Bestimmung erfolgte nebeneinander in zwei OSTWALD-Viscosimetern mit je vier Messungen, deren maximale Abweichung vom Mittelwert $\pm 0{\cdot}3$ sec bei Durchlaufzeiten über 120 sec war. Im allgemeinen jedoch stimmten die Messungen auf $\pm 0{\cdot}1$ sec überein. Bei der maximalen Abweichung von $\pm 0{\cdot}3$ sec ergibt sich für die η_{spez}-Werte der üblichen Grösse von 50 eine maximale Streuung von $\pm 0{\cdot}5$%, die bei grösseren Werten noch kleiner wird, aber bei kleinen Werten von 10 und darunter bis 10% und mehr beträgt. Jedenfalls sind die Bestimmungen von η_{spez} bedeutend genauer, als die Viscositäts-Molekulargewichtskonstante bisher ermittelt werden konnte[3]). Die in den Tabellen enthaltenen Molekulargewichte sind mit der Genauigkeit unserer η_{spez}-Werte gegeben.

Prüfung der Konstanz der $\frac{\eta_{spez}}{c}$-Werte.

Die Prüfung der Konstanz der $\frac{\eta_{spez}}{c}$-Werte bei wechselnden Konzentrationen ergab die in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellten, der Fig. 11 zugrundeliegenden Ergebnisse. Sie zeigen, dass bei den Acetaten mit Molekulargewichten von etwa 40000 sich tatsächlich Konstanz dieser Werte ergibt. Dagegen zeigen die $\frac{\eta_{spez}}{c}$-Werte von Acetaten mit höherem Molekulargewicht einen recht erheblichen Gang. Tabelle 8 zeigt ferner, dass auch die $\frac{\eta_{spez}}{c}$-Werte temperaturabhängig sind.

---

[1]) Vgl. z. B. A. J. STAMM, J. Am. chem. Soc. **52**, 3062. 1930. [2]) H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2331. 1930. Hochmolekulare organische Verbindungen, S. 446 und ff. 1932. [3]) H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, S. 466. 1932.

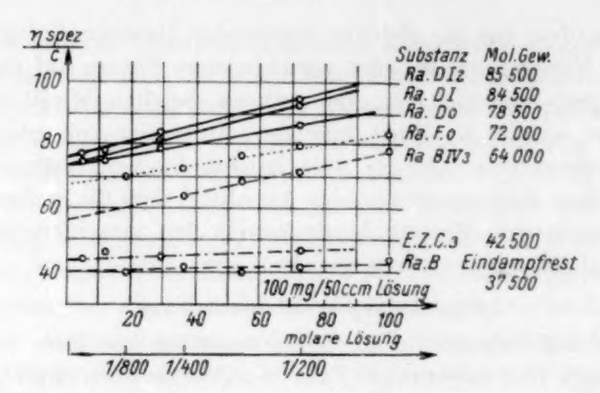


Fig. 11. Abhängigkeit der $\frac{\eta_{spez.}}{c}$-Werte von Konzentration und Molekulargrösse der Acetate.

Tabelle 6. Prüfung der Konstanz der $\frac{\eta_{spez}}{c}$-Werte in Lösungen verschiedener Konzentration.

Acetat	Molekulargewicht aus $^1/_{200}$ mol. Lösung berechnet	Konzentration				
		mg/50 cm³ Lösung	4·6	11·5	28·8	72·0
		Molarität der Lösung	$^1/_{3125}$	$^1/_{1250}$	$^1/_{500}$	$^1/_{200}$
Zellstoff C III . .	42500		43·8	46·2	45·0	46·7
Ramie D 0 . . .	78500		75·0	75·0	79·5	86·4
1 . . .	84500		—	75·0	81·5	93·0
1·2 . . .	85500		77·5	78·2	84·5	94·2

Tabelle 7. Prüfung der Konstanz der $\frac{\eta_{spez}}{c}$-Werte in Lösungen verschiedener Konzentration.

Acetat	Molekulargewicht aus $^1/_{200}$ mol. Lösung berechnet	Konzentration				
		mg 50 cm³ Lösung	18·0	36·0	54·0	72·0
		Molarität der Lösung	$^1/_{800}$	$^1/_{400}$	$^1/_{266}$	$^1/_{200}$
Ramie B . . . . . Eindampfrest	37400		40·0	41·6	40·0	41·3
Ramie B IV, 3 . .	64000		68·8	64·0	68·7	71·2
Ramie F 0	72000		70·0	72·8	77·0	79·1

Tabelle 8. Temperaturabhängigkeit der $\frac{\eta_{spez}}{c}$-Werte von $^1/_{200}$ und $^1/_{500}$ mol. Lösungen (Ramie D III).

Messtemperatur in °C	$^1/_{500}$ mol. Lösung	$^1/_{200}$ mol. Lösung
20	72·0	77·8
25	69·5	74·6
30	65·0	71·2
40	—	66·4

Diese und ähnliche Beobachtungen gaben in der Literatur wiederholt zu Angriffen gegen die hier angewandte Methode Anlass, die von H. Staudinger an verschiedenen Stellen seines Buches diskutiert werden.

Für die vorliegende Arbeit kam es uns — ohne die Bedeutung der Methode von Staudinger für sich im geringsten ablehnen zu wollen — weniger auf die absolute Grösse der Molekulargewichte, als auf Vergleichswerte an. Da wir stets in $^1/_{200}$ mol. Lösung arbeiteten, glauben wir, dass gegen die Verwendung dieser Methode in unserem Falle keine Bedenken vorliegen können. Für die Ausbildung der Methodik scheint es uns jedoch empfehlenswert, aus ähnlichen Verdünnungsreihen $\frac{\eta_{spez}}{c}$ durch Extrapolieren auf den Grenzwert Null der Konzentration zu ermitteln und als Grundlage für die Bestimmung der Molekulargewichte zu wählen.

In der folgenden zusammenfassenden Tabelle 9 geben wir eine Übersicht über alle von uns fraktionierten Acetate und ihre Darstellungsbedingungen. In den weiteren Tabellen sind einige Beispiele der umfangreichen Untersuchungen angeführt. Tabelle 10 zeigt eine Fraktionie-

Tabelle 9. Fraktionierungen von Faseracetaten.

Ausgangsfaser	Vorquellung mit Wasser in %	Temp. der Reaktion in °C	Dauer der Reaktion in Tagen	Darstellungsweise	Essigsäuregehalt in %	Molekulargewicht durchschnittlich
Ramie A	30	45	2	unter Fasererhalt	—	58000
B	20	45	3	„	60·8	60500
C	10	45	16	„	59·3	43000
D	20	45	6	„	58·6	78500
E	Perchlorsäure	0	$^1/_4$	„	60·5	47000

(Siehe Fortsetzung S. 48.)

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Ausgangsfaser	Verquellung mit Wasser in %	Temp. der Reaktion in °C	Dauer der Reaktion in Tagen	Darstellungsweise	Essigsäuregehalt in %	Molekulargewicht durchschnittlich
Baumwolle A .	30	45	2	unter Fasererhalt	60·2	62300
B .	20	17	3	„	60·3	78500
C .	Eisessig 25 %	45	$1^{5}/_{6}$	„	61·2	64300
D .	20	10—15	$^{1}/_{6}$	unter Inlösunggehen	—	30700
Rohbaumw. A .	30	45	7	unter Fasererhalt	60·9	68000
B .	30	6—14	22	„	61·1	91800
Zellstoff A . . .	30	45	$2^{1}/_{3}$	„	60·2	63000
B . . .	20	45	6	„	59·3	52500
C . . .	10	45	38	„	61·0	37500
D . . .	30	6—14	23	„	60·7	77500
Hanf	30	45	$1^{2}/_{3}$	„	60·5	63000
Flachs	30	45	—	„	61·2	53500
Triacetat techn.	—	—	—	unter Inlösunggehen	60·0	34800

rung von Unterfraktionen, Tabelle 11 die Reproduzierbarkeit einer derartigen Fraktionierung bei ihrer Wiederholung. In Tabelle 12 sind von den Fraktionierungen der Acetate mit den höchsten hier gefundenen Molekulargewichten die aus Rohbaumwolle erhaltenen zusammengestellt.

Tabelle 10. Ramie D.

Vorquellung mit 20 % Wasser. Acetyliert unter Fasererhalt bei Zimmertemperatur. Gemischwechsel nach 17 Stunden und 4 Tagen. Acetylierung nach 6 Tagen beendet. Ausbeute 17·7 g (lufttrocken). Acetylgehalt 58·6 %. Fraktioniert wurden 4·75 g in 500 cm³ Chloroform.

Fraktion Nr.	Fällungspunkt cm³ CH_3OH	Menge in g	$\frac{\eta_{spez}}{c}$	Molekulargewicht	Polymerisationsgrad N
	Durchschnitt:	4·75	86·4	78500	273
I	400	1·38	93·0	84500	294
II	435	2·94	87·8	79800	278
III	480	0·20	74·6	67900	236
IV	Eindampfrest	0·38	35·2	32000	111
V	Filmrest	0·10	76·7	69700	242

Fraktion I gelöst in 100 cm³ Chloroform (in 10·0 cm³: 138 mg). 70 cm³ auf 95 cm³ verdünnt fraktioniert.

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Unterfraktion Nr.	Fällungspunkt cm³ CH_3OH	Menge in g	$\frac{\eta_{spez}}{c}$	Molekulargewicht	Polymerisationsgrad N
1	65	0·28	93·4	84900	295
2	72	0·75	94·2	85500	298
3	84	0·22	82·3	74800	260
4	Eindampfrest	—	—	—	—
5	Filmrest	0·05	82·8	75200	262

Fraktion II gelöst in 150 cm³ Chloroform (in 10·0 cm³: 196 mg). 130 cm³ auf 260 cm³ verdünnt fraktioniert.

Unterfraktion Nr.	Fällungspunkt cm³ CH_3OH	Menge in g	$\frac{\eta_{spez}}{c}$	Molekulargewicht	Polymerisationsgrad N
1	210	0·84	93·8	85300	296
2	222	0·76	92·3	83900	292
3	nachgefallen	0·67	85·0	77200	268
4	231	0·42	93·8	85300	296
5	249	0·25	64·0	58100	202
6	Eindampfrest	0·04	—	—	—
7	Filmrest	0·04	—	—	—

Tabelle 11. Ramie D. Acetyliert unter Fasererhalt bei 0° C mit Perchlorsäure[1]). Nach 6 Stunden Acetylierung beendet. Ausbeute 17·6 g (lufttrocken). Acetylgehalt 60·5 %. Fraktioniert wurden a) 4·93 g, b) 4·68 g in 500 cm³ Chloroform.

Fraktion Nr.	Fällungspunkt cm³ CH_2OH	Menge in g	$\frac{\eta_{spez}}{c}$	Molekulargewicht	Polymerisationsgrad N
a)	Durchschnitt:	4·93	51·6	47000	164
1	350	0·02	—	—	—
2	420	1·20	62·0	56400	197
3	450	1·20	56·0	51000	177
4	480	1·59	50·6	46000	160
5	500	0·40	33·6	30000	104
b)	Durchschnitt:	4·68	51·2	46500	161
1	415	0·78	62·0	56400	197
2	455	0·42	56·6	51500	179
3	480	1·71	57·2	52000	181
4	500	1·11	52·4	47500	150
5	525	0·16	33·0	30000	104
6	Eindampfrest	0·28	20·4	18500	64
7	Filmrest	0·11	38·7	35200	122

[1]) D. Krueger und Tschirch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1874. 1931.

Tabelle 12. Rohbaumwolle B.

Vorquellung mit 30% Wasser. Acetyliert unter Fasererhalt bei 6° bis 14° C. Gemischwechsel nach 18 Stunden, 2 und 12 Tagen. Acetylierung nach 22 Tagen beendet. Ausbeute 17·5 g (lufttrocken). Acetylgehalt 61·1%. Fraktioniert wurden 5·02 g in 500 cm³ Chloroform.

Fraktion Nr.	Fällungspunkt cm³ CH_3OH	Menge in g	$\frac{\eta_{spez}}{c}$	Molekulargewicht	Polymerisationsgrad N
	Durchschnitt:	5·02	100·9	91800	319
1	370	0·11	Flocken in der *m*-Cresollösung		
2	411	1·05	108·2	97500	338
3	nachgefallen	0·35	102·0	92700	322
4	430	0·94	106·0	96500	335
5	450	1·76	106·4	96700	336
6	510	0·22	71·4	64900	225
7	Eindampfrest	0·29	41·8	38000	132
8	Filmrest	0·11	84·0	76400	265

Zusammenfassung.

Der Verlauf der Acetylierung von trockenen bzw. lufttrockenen nativen Fasern (Baumwolle, Ramie, Flachs und Hanf) ist von der zwischen- und innermicellaren Diffusionsgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches in das Faserinnere abhängig. Je ausgeprägter die Parallelorientierung der Micelle in den Fasern ist, um so kleiner ist die zwischenmicellare Diffusionsgeschwindigkeit. Dementsprechend nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Acetylierung in der Reihenfolge Baumwolle, Ramie, Flachs und Hanf ab.

Nach optimaler zwischenmicellarer Vorquellung der Fasern mit Wasser (oder mit Eisessig) fällt der Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeiten bei den verschiedenen Fasern fort und ergibt gleiche Reaktionsfähigkeiten.

Die gleiche oder nahezu gleiche Reaktionsdauer bis zur Erreichung der Triacetatstufe lässt auf gleiche innermicellare Diffusionsgeschwindigkeit bei den untersuchten Fasern schliessen, die durch innermicellare Quellung vor oder während der Acetylierung noch vergrössert werden kann.

Die Verkürzung der Acetylierungsdauer durch Vorquellung der Fasern führt zu höhermolekularen Acetaten.

Unter gleichen optimalen Bedingungen dargestellte Acetate zeigen bei den untersuchten Fasern gleiche oder nahezu gleiche Molekulargewichte.

Die Befunde lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass die untersuchten Fasern weitgehend gleichen micellaren Aufbau besitzen mit gleichen oder nahezu gleichen Micelloberflächen, sowie mit einem weitgehend gleichen Micellbau mit wahrscheinlich gleich- oder nahezu gleichlangen Hauptvalenzketten.

Der Karlsruher Hochschulvereinigung sind wir für die zur Verfügung gestellten Mittel zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Über die Lichtabsorption einiger Kohlenstoffverbindungen im SCHUMANN-Ultraviolett.

Von

G. Scheibe und H. Grieneisen.

(Aus dem Physikal.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 12. 33.)

Es werden im SCHUMANN-Ultraviolett untersucht: Äthan, Äthylen, Cyclohexan, Cyclohexanon, Cyclopentanon, Cyclopentadien, Butadien, Pyrrol, Dimethyläther und Diäthyläther.

Bei Cyclopentanon und Cyclohexanon treten annähernd dieselben Frequenzdifferenzen von etwa 1200 cm^{-1} auf wie bei Aceton, Acetaldehyd und Jodmethyl. Der Elektronensprung müsste hier in Anwendung der HERZBERG-TELLERschen Auffassung der Methylengruppe zugeschrieben werden. Äthan und Cyclohexan haben keine bzw. ganz andere Bandenstruktur. Daher ist die Zuordnung des Elektronensprunges zur Methylgruppe nicht sicher gestellt. Andere Möglichkeiten werden erörtert.

In Fortsetzung der Arbeit von G. SCHEIBE, F. POVENZ und C. F. LINSTRÖM[1]) wurden weitere Moleküle mit dem kleinen Flussspatvakuumspektrographen untersucht. Die Ergebnisse sollen vorläufig veröffentlicht werden, obwohl beabsichtigt ist, diesen Überblick mit einer Apparatur erheblich grösserer Dispersion zu vertiefen und zu erweitern.

Wegen der experimentellen Einzelheiten sowie Fehlermöglichkeiten und Fehlergrenzen (bis zu ± 100 cm^{-1}) siehe die oben erwähnte Arbeit.

Zur Untersuchung gelangten Präparate eigener Herstellung nach verschiedenen Methoden und solche verschiedenartiger fremder Herkunft. Auf die Reinigung wurde grösstmöglicher Wert gelegt. Kristallisierbare Stoffe, z. B. Cyclohexan, wurden zwischen den Reinigungsoperationen mehrmals umkristallisiert. Bei den Stoffen, die nur durch Destillation gereinigt wurden, fand eine Kolonne besonderer Konstruktion[2]) Verwendung, die noch Flüssigkeiten mit 1° bis 2° C Siededifferenz völlig zu trennen gestattet. Zuletzt wurde in einer besonderen Apparatur im Vakuum durch Temperaturgefälle (Kühlung mittels flüssiger Luft) mehrmals eine Mittelfraktion herausgenommen.

---

[1]) G. SCHEIBE, F. POVENZ und C. F. LINSTRÖM, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 283. 1933. [2]) Für die Angaben hierzu möchten wir Herrn Dr. POLLITZER in der Firma Linde, Höllriegelskreuth, danken.

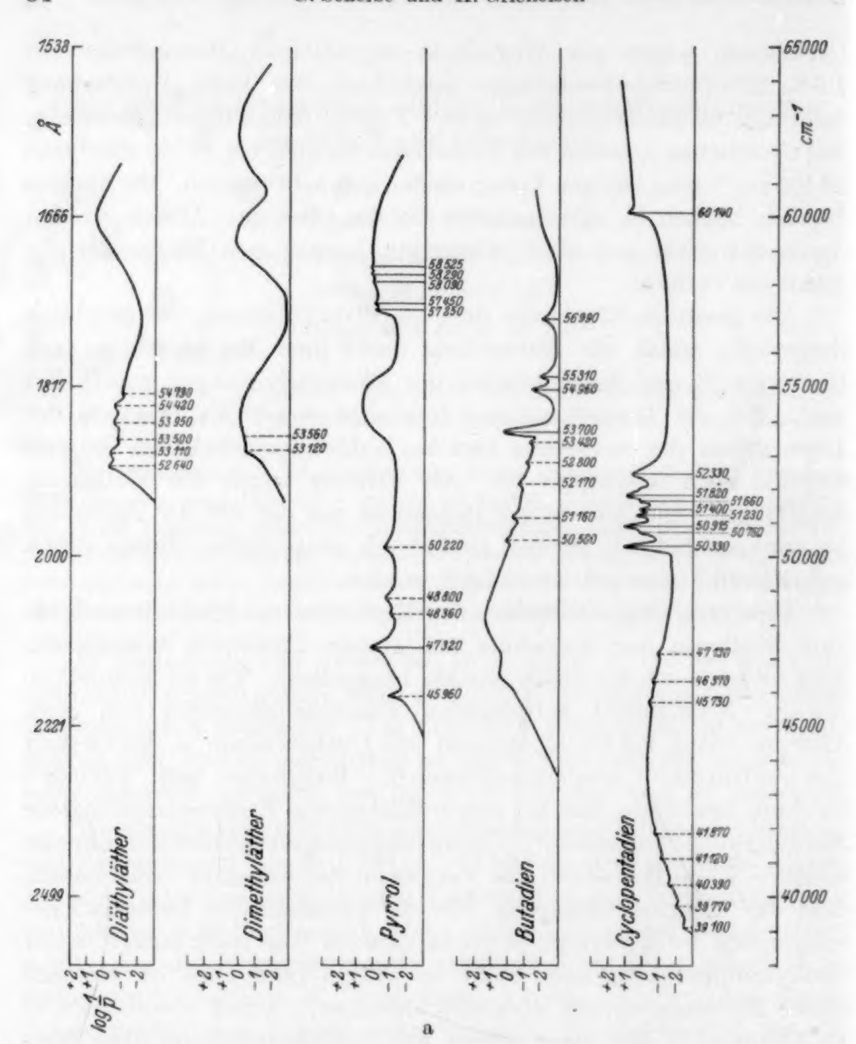
Cyclohexan wurde zur Wegnahme ungesättigter Bestandteile mit 1·5% Silbersulfatschwefelsäure geschüttelt, bis keine Gelbfärbung mehr auftrat (Schütteldauer bis zu 6 Tagen), Äthan damit gewaschen. Bei Cyclohexan konnten auf diese Weise Banden bei 56700 cm^{-1} und 54490 cm^{-1} zum völligen Verschwinden gebracht werden. Die übrigen Banden blieben in unveränderter Stärke. Bei den Äthern wurden durch Schütteln mit einer wässerigen Lösung von Ferrosulfat die Peroxyde entfernt.

Die gesamten Ergebnisse sind, um Platz zu sparen, nur graphisch dargestellt, wobei die Auswertung unter dem Messprojektor nach G. Scheibe[1]) und die Ergebnisse der Photometrierungen verarbeitet sind. Für die Darstellung der Intensität wurde als Ordinate der Logarithmus des reziproken Druckes aufgetragen, bei dem die Absorption eben feststellbar ist. Als Abszisse wurde die Wellenzahl aufgetragen. Die Schärfe der Banden ist aus der Art der Zeichnung zu ersehen. Scharfe Banden sind durch ausgezogene, diffuse durch gestrichelte Linien gekennzeichnet worden.

Eine endgültige Diskussion der Ergebnisse möchten wir noch bis zum Vorliegen der Aufnahme mit grosser Dispersion verschieben. Hier sei nur noch auf einige Punkte hingewiesen. Die im Jodmethyl, Aceton, Acetaldehyd auftretenden Frequenzdifferenzen von etwa 1200 cm^{-1} sind bei Cyclopentanon und Cyclohexanon in der Gegend von 50000 cm^{-1} wiederzuerkennen[2]). Herzberg und Teller[3]) möchten den diesen Banden zugrundeliegenden Elektronensprung der Methylgruppe zuschreiben[4]). Unsere Befunde sprechen aber nur teilweise hierfür. Wenn Herzberg und Teller in der Annahme recht haben, dass die Elektronenanregung, die die symmetrische Deformationsschwingung der Methylgruppe (etwa 1200 cm^{-1}) so stark anregt, in der Methylgruppe liegt, dann sollte im Äthan (und auch im Methan) dieser Elektronensprung ebenfalls auftreten. Äthan absorbiert erst ab 63000 cm^{-1}, und zwar, soweit das Viellinienspektrum diese Fest-

---

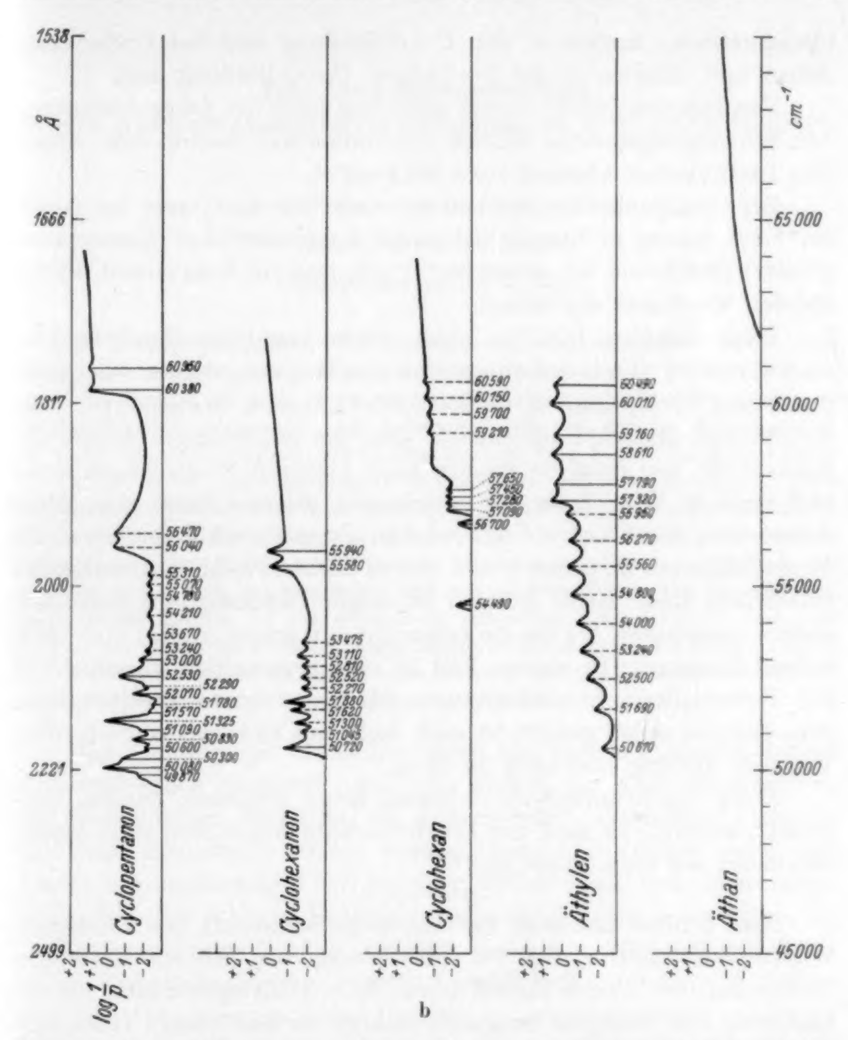
[1]) G. Scheibe, Arch. Eisenhüttenwesen **4**, 579. 1930/31. [2]) Die Untersuchungen über die im längerwelligen Ultraviolett (35000 cm^{-1}) vorhandenen Banden des Cyclopentanons und Cyclohexanons laufen zur Zeit noch. In Lösungen wurden diese Banden gemessen: G. Scheibe, Z. Elektrochem. **34**, 498. 1928. H. L. Donle und G. Volkert, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 68. 1930. [3]) G. Herzberg und E. Teller, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 441. 1933. [4]) Da sowohl die Abstände wie das Aussehen der Banden bei Cyclopentanon und Cyclohexanon ähnlich sind wie bei Aceton, Acetaldehyd und Jodmethyl, müsste im Sinne von Herzberg und Teller angenommen werden, dass auch die Methylengruppe dieser Elektronenanregung fähig ist.



a

stellung zulässt, nur kontinuierlich. Methan absorbiert bei 100 mm *Hg* bei 62500 cm⁻¹, bei 10 mm *Hg* bei 67400 mm *Hg* ebenfalls nur kontinuierlich[1]). Allerdings treten in den Molekülen, die nur Methylengruppen enthalten, wie Äthylen und Cyclohexan (wenn auch weiter im Ultraviolett, beide bei 57000 cm⁻¹), diskrete Bandensysteme auf. Während die Abstände beim Äthylen grösser sind (1350 cm⁻¹), zeigt

[1]) Rose, Z. Physik 81, 758. 1933.



b

das Cyclohexan eine ganz andere Struktur. Wenn man die Annahme beibehalten will, dass der Elektronensprung in der Methylgruppe erfolgt, so zeigen diese Tatsachen (das Fehlen der gleichen Banden beim Äthan, Methan und Cyclohexan im Gebiet um 50000 cm^{-1}) zumindest, dass für die Anregung dieser Banden die Nachbarschaft weiterer Atomgruppen (z. B. $-J$, $-C=O$, $-C=C-$) notwendig sind. Es kann aber vielleicht auch nicht ausgeschlossen werden, dass in den genannten Fällen der Elektronensprung also bei Cyclopentanon,

Cyclohexanon, Aceton in der $C=O$-Bindung und bei Cyclohexan, Äthan und Äthylen in der $C-C$- bzw. $C=C$-Bindung liegt.

Von Interesse dürfte ferner sein, dass auch die Äther-Andeutung von Schwingungsbanden ähnlich wie Jodmethyl, Aceton usw. zeigen (bei Diäthyläther Abstand etwa 1315 cm^{-1}).

Bei Cyclopentadien tritt ausser einem Bandensystem bei 50000 cm^{-1} ein bereits in Lösung bekanntes kontinuierliches Absorptionsgebiet[1]) (Maximum bei 46000 cm^{-1}) auf, dem im Gaszustand diffuse Banden überlagert erscheinen.

Beim Äthylen hat das oben schon erwähnte Bandensystem (von 57000 cm^{-1}) mit den entsprechenden Bandensystemen von Cyclopentadien, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Aceton, Acetaldehyd, Jodmethyl und Jodäthyl gemeinsam, dass die langwelligste Bande die stärkste ist, und dass die Banden nach kürzeren Wellenlängen mehr und mehr in ihrer Intensität abnehmen. Hieraus kann man unter Anwendung des FRANCK-CONDONschen Prinzips schliessen, dass die Potentialkurven im unteren und oberen Zustand kaum gegeneinander verschoben sind. Beim Äthylen ist obiger Bandengruppe noch eine andere vorgelagert, bei der die Intensität von langen Wellen kommend schnell zunimmt. In diesem Fall ist eine gegenseitige Verschiebung der Potentialkurven anzunehmen. Ob dieses letzte Bandensystem zum Äthylen selbst gehört, ist noch nicht mit Sicherheit entschieden. Versuche darüber sind noch im Gang.

Beim Tetrachloräthylen konnten keine diskreten Banden festgestellt werden. Es fand nur kontinuierliche Absorption statt (erstes Maximum bei etwa 48000 cm^{-1}).

Zum Schluss möchten wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, Berlin, für die Überlassung von Mitteln sowie der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.G., Höllriegelskreuth, für die Lieferung von flüssigem Stickstoff unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Zu Dank sind wir weiter der Firma Hauff A.G., Feuerbach bei Stuttgart für die Überlassung von für das Ultraviolett besonders empfindlichen Platten, die durch Vermittlung von Herrn Dr. KLATTE in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurden, verpflichtet.

[1]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1333. 1926.

Die Absorptionsspektren einiger Kohlenwasserstoffverbindungen im SCHUMANN-Violett[1]).

Von

E. P. Carr und H. Stücklen.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 33.)

Die Absorptionsspektren der gesättigten Kohlenwasserketten Hexan und Heptan, der ungesättigten 1-Hepten, 1-Penten, 2-Penten und Trimethyläthylen, sowie des Benzols als einer ungesättigten, aromatischen Verbindung werden im SCHUMANN-Gebiet untersucht. Alle Substanzen befinden sich im Dampfzustand. Die sechs offenen Kohlenwasserstoffketten besitzen eine breite Dissoziationsbande bei $\lambda < 1530$ Å, die vier ungesättigten daneben eine zweite bei $\lambda = 1740$ Å. Nach Rot hin vorgelagert werden für die ungesättigten Verbindungen Gruppen schmalerer Banden gefunden, deren Lage von der Stellung der $C=C$-Bindung im Molekül abhängig ist. Bei Benzol fehlt die erste Dissoziationsbande bei $\lambda < 1530$ Å, die zweite ist etwas nach Rot verschoben und aufgespalten, die Gruppe der schmalen, vorgelagerten Banden ist gut entwickelt. Ausserdem besitzt Benzol noch eine Gruppe sehr intensiver, schmaler Doppelbanden zwischen $\lambda = 1720$ Å und $\lambda = 1800$ Å, die bei den Kohlenwasserstoffketten keine Parallele findet. Der konstante Abstand dieser Doppelbanden voneinander beträgt $\Delta\nu = 250\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Die Kenntnis der Molekülspektren hat sich seit einigen Jahren ausserordentlich vermehrt, und zwar sind es vor allem die Spektren der zweiatomigen Moleküle, die experimentell weitgehend erforscht und auch theoretisch erklärt wurden. Sehr viel weniger weiss man jedoch von dreiatomigen und ausserordentlich wenig von vielatomigen Molekülen. Die schönen Untersuchungen der Absorptionsspektren, die V. HENRI und seine Schüler seit einer Reihe von Jahren durchführen, haben verhältnismässig nur wenig Gefolgschaft gefunden. Vor allem sind die für die organische Chemie so ausserordentlich wichtigen Kohlenwasserstoffe bisher nur wenig vom spektroskopischen Standpunkt aus beachtet worden. Aus ihrem RAMAN-Spektrum zwar hat man einige Aufschlüsse über die den Molekülen oder Atomgruppen eigentümlichen Schwingungsfrequenzen gewonnen, doch sind ihre Absorptionsspektren, die über die Elektronenanordnung etwas Näheres

---

[1]) Einige Resultate dieser Untersuchung wurden während der Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft im Mai dieses Jahres in Luzern vorgetragen und sind im Auszug in den Helv. phys. Acta **6**, 261. 1933 veröffentlicht.

aussagen können, bisher fast nicht genauer gemessen worden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es darum, die Absorptionsspektren einiger einfacher Kohlenwasserstoffe aufzunehmen. Da uns vor allem die Frage interessierte, welchen Einfluss auf das Spektrum die Einführung einer Kohlenstoffdoppelbindung in das Molekül mit sich bringt, so hatten wir sowohl gesättigte als auch ungesättigte Verbindungen zu untersuchen und unter diesen wieder Isomere zu wählen, d. h. Molekülarten, die sich bei gleicher Anzahl der Kohlen- und Wasserstoffatome allein durch deren Gruppierung unterscheiden. Die Untersuchungen, die fortgesetzt werden, umfassen bisher die Absorptionsspektren der zwei gesättigten Kohlenwasserstoffe: Hexan (C_6H_{14}) und Heptan (C_7H_{16}), und der vier ungesättigten: 1-Hepten (C_7H_{14}), 1-Penten, 2-Penten und Trimethyläthylen, wovon die drei letzten Isomere (C_5H_{10}) sind. Aus Gründen, die später noch erörtert werden, wurde neben den Spektren dieser Kohlenwasserstoffketten noch das des Benzols als einer ungesättigten aromatischen Verbindung aufgenommen. Die Strukturformeln der aliphatischen Verbindungen sind: Hexan: $CH_3-(CH_2)_4-CH_3$; Heptan: $CH_3-(CH_2)_5-CH_3$; 1-Hepten: $CH_2=CH-(CH_2)_4-CH_3$; 1-Penten: $CH_2=CH-(CH_2)_2-CH_3$; 2-Penten: $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$; Trimethyläthylen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C=CH-CH_3.$$

Der zu wählende Spektralbereich ergab sich von selbst, da die gesättigten Verbindungen vom Sichtbaren bis über das Quarz-Ultraviolett hinaus durchsichtig sind, als das SCHUMANN-Gebiet. Die ungesättigten Verbindungen besitzen zwar auch im Quarz-Violett Banden, doch sind diese so schwach, dass sie nur bei Flüssigkeiten in Erscheinung treten. Sie sind von der einen von uns (E. P. CARR) gemessen worden, und an anderer Stelle wird über sie berichtet werden. Im SCHUMANN-Gebiet absorbieren alle Substanzen so stark, dass man sie in Dampfform verwenden kann.

Experimentelles.

Da jede vakuumspektroskopische Anlage bis heute noch einige Sonderheiten enthält, sei die Versuchsanordnung kurz beschrieben.

Zur Verfügung stand ein HILGERscher Vakuum-Prismenspektrograph mit Flusspatoptik. Das Prisma hat eine Basislänge von 2·2 cm und einen brechenden Winkel von 60°. Die Fokuslänge beider Linsen beträgt 25·4 cm, die Dispersion 2·5 Å/mm bei 1400 Å und

27·8 Å/mm bei 2200 Å. Das ganze Spektrum umfasst den Bereich von 1400 Å bis 2400 Å, doch wurde der Wellenlängenbereich oberhalb 2200 Å nicht benutzt, da hier die Abbildung ohne Änderung der Linsenstellung nicht mehr scharf erscheint, während der übrige Bereich mit einer einzigen, festen Einstellung gut fokussiert ist. Die photographische Platte ist durch einen Schliff von aussen verstellbar, auf einer Platte können bis zu zehn Aufnahmen gemacht werden. Eine Wellenlängenskala, die mitphotographiert wird, gestattet eine ungefähre Orientierung über den Wellenlängenbereich, doch dienten zur genaueren Ausmessung stets die *Hg*-Resonanzlinie $\lambda = 1849$ Å, die in Absorption auf den Aufnahmen zu sehen war, oder Wasserstoff- oder Stickstofflinien für kürzere Wellenlängen. Eine genaue Dispersionskurve wurde mit Hilfe von *Cu*-, *Ag*- und *Al*-Funkenlinien und Linien aus dem diskontinuierlichen Teil des Wasserstoffspektrums aufgenommen und mehrfach während der Dauer der Untersuchung kontrolliert. — Photographiert wurde mit HILGERschen SCHUMANN-Platten, entwickelt nach dem von HILGER angegebenen Rezept.

Eine Aufnahme wurde nur begonnen, nachdem ein an den Spektrographen angeschlossenes GEISSLER-Rohr vollkommen entladungsfrei war. Da bei den grossen Metallmassen des Apparates der von den Wänden adsorbierte und sich im Laufe der Zeit loslösende Luftsauerstoff Anlass zu Absorption geben kann, so erwies es sich als sehr nützlich, den Spektrographen vor dem Öffnen nie mit Luft, sondern stets mit Stickstoff bis zu Atmosphärendruck zu füllen. Während der kurzen Zeit des Öffnens kann nur wenig Luft in den Apparat hineindiffundieren. — Den Spektrographen schloss auf der Spaltseite ein Flusspatfenster, das ebenso wie alle Glasleitungen zu den Pumpen mit weissem Siegellack befestigt war. Gepumpt wurde mit einer LANGMUIR-Diffusionspumpe und einer Cenco-Megavac-Vorvakuumpumpe. Ein grosser mit P_2O_5 gefüllter Ballon hielt während der Aufnahmezeit das Vorvakuum aufrecht, während der die Vorvakuumpumpe anderweitig gebraucht wurde. Ausser einer in die Pumpenleitung eingeführten Goldfolie wurde nichts benutzt, um *Hg*-Dämpfe vollständig fernzuhalten, da die *Hg*-Absorptionslinie bei der Ausmessung der Spektren nur nützlich war.

Als Lichtquelle diente eine H_2-Lampe, die dem im Göttinger Institut ausprobierten Modell nachgebildet war. Bombenwasserstoff strömte mit geringem Überdruck gegen eine Kapillare, die so dimensioniert war, dass, wenn der strömende Wasserstoff auf der anderen

Seite der Lampe durch die Megavac-Pumpe abgesaugt wurde, sich im Rohr ein Druck von 4 bis 5 mm *Hg* einstellte. Bei diesem Druck ist erfahrungsgemäss das Kontinuum im Wasserstoffspektrum am stärksten. Wird es nach mehreren Wochen schwächer, so genügt es, das Rohr während einiger Stunden mit Zimmerluft gefüllt stehen zu lassen, wahrscheinlich, weil sich in dieser Zeit genügend Wasserdampf an den Wandungen niederschlägt und dieser verstärkend auf das Kontinuum wirkt. Der Wasserstoff enthielt Spuren von Stickstoff, die sich im Bereich des H_2-Kontinuums jedoch nicht in störenden Banden sondern nur im Stickstoff-Resonanzdublett $\lambda = 1745/42$ Å bemerkbar machten. Da für Ausmessungszwecke diese zwei Linien gut zu gebrauchen waren, wurde davon abgesehen, den Wasserstoff weiter zu reinigen. — Das Rohr war nach der Spektrographenseite hin mit einem Flussspatfenster verschlossen. Nach längerer Zeit wird solch ein Fenster an der Innenseite trübe. Es genügt, den Flussspat mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln, die mit einer dünnen Oberflächenschicht auch den Beschlag entfernt. — Ein kleiner Transformator lieferte während der ersten Versuche einen Strom von weniger als 10 mA, später wurde ein grosser Transformator benutzt und der Strom auf 250 bis 300 mA einreguliert.

Die untersuchten Kohlenwasserstoffe zersetzen sich leicht unter der Wirkung des kurzwelligen Lichtes und lösen ausserdem stark alle Kitte und Fette; vor allem zieht sich über die aufgekitteten Fenster ein dünner, öliger Beschlag, der für kurzwelliges Licht vollkommen undurchsichtig ist. Auf die Konstruktion der Absorptionszelle und die Reinhaltung der Fenster musste darum besondere Sorgfalt verwendet werden. Zunächst war es nicht angängig, die Zelle direkt mit dem Spektrographen oder dem Wasserstoffrohr zu verbinden — wie dies öfters geschieht, um einen Luftspalt zu vermeiden und ein Fenster im Lichtweg zu sparen —, denn das Rohr musste sehr leicht auswechselbar sein. Die Luft zu seinen beiden Seiten vor den Fenstern liess sich auch bequem durch Stickstoff, der aus einer Düse strömte, verdrängen. Ferner musste das Absorptionsrohr erlauben, die Kohlenwasserstoffdämpfe strömend zu untersuchen, da die Zersetzungsprodukte sich nicht anreichern durften, und schliesslich war es gut, wenn die Dämpfe mit den Fenstern überhaupt nicht in Kontakt kamen, um jede Reaktion mit dem Kittmaterial auszuschliessen. Fig. 1 gibt schematisch die Konstruktion der Absorptionszelle wieder. Der zu untersuchende Dampf strömt durch Z_1 ein und

wird durch A abgesaugt. Gleichzeitig bläst ein Stickstoffstrom, reguliert durch die Kapillare K, durch Z_2 unter geringem Überdruck gegen die Fenster. Der Stickstoffdruck allein betrug etwa 15 mm Hg. Eine Cenco-Vorvakuumpumpe besorgte das Durchsaugen der Dämpfe und diente nur diesem Zwecke; sie wurde weder mit dem Spektrographen noch mit dem H_2-Rohr je in Verbindung gebracht. Diese Vorsicht ist wegen der möglichen Rückdiffusion der Kohlenwasserstoffdämpfe aus dem Pumpenöl durchaus notwendig. Eine Rückdiffusion in die Absorptionszelle hat sich aber, wenn das Gas unter 15 bis 20 mm Hg-Druck gegen die Pumpe strömte, nie störend bemerkbar gemacht, zumal ein Rohr mit gut ausgeglühter und häufig ausgewechselter Kohle als Schutz vor der Pumpe lag. Verwandt wurden mehrere Zellen zwischen 3 cm und 20 cm Länge. Die zu untersuchenden Substanzen befanden sich als Flüssigkeiten in einem Vorratsgefäss, das in verschiedene Kältebäder gebracht werden konnte. Benutzt wurden Bäder bis zu $-78°$ C. Der Dampf wurde durch eine lange Kapillare nach Z_1 gesaugt. Zwecks feinerer Regulierung wurde auch oft der Dampf mittels eines Stickstoffstromes durch die Kapillare durchgepresst. In der Leitung zwischen Vorratsgefäss und Absorptionsrohr befanden sich keine Fetthähne, und alle Schliffe waren nur am äussersten Rand mit Siegellack geschlossen. Die Zumischung von Stickstoff zu den Kohlenwasserstoffdämpfen macht es unmöglich, deren Partialdruck genau zu messen, doch genügte uns eine ungefähre Kenntnis, die sich aus dem Gesamtdruck und dem Druck des Fensterstromes allein ergab, vollkommen.

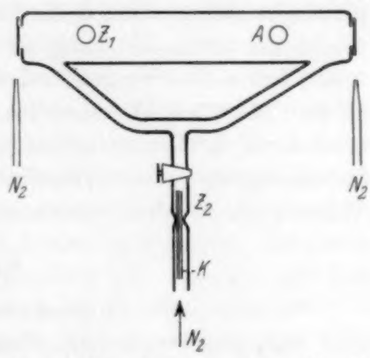


Fig. 1. Die Absorptionszelle. Durch Z_1 wird der zu untersuchende Dampf eingeführt, durch A abgesaugt. Durch Z_2 strömt N_2, reguliert durch die Kapillare K, gegen die Fenster. Vor den Fenstern verdrängt N_2, der aus zwei Düsen strömt, die Luft.

Statt N_2 wurde bei fast allen Substanzen auch H_2 als Hilfsgas für den Fensterstrom und im Vorratsgefäss benutzt. Niemals zeigten sich Unterschiede in den Absorptionsbanden, ein Zeichen dafür, dass unter der Wirkung des Lichtes keine Reaktion zwischen Gas und Dampf stattfindet, die im untersuchten Spektralgebiet störend wirkt.

Eine Aufnahme ging so vonstatten, dass, nachdem die Wasserstoffröhre sich einige Zeit lang eingebrannt hatte, zunächst das H_2-Spektrum allein aufgenommen wurde, wobei das Vorratsgefäss abgenommen war, jedoch der N_2-Fensterstrom floss. Es folgte eine Serie von Absorptionsspektren, und zum Schluss wurde die erste Aufnahme genau wiederholt. Nur solche Platten konnten verwandt werden, auf denen die erste und die letzte Zeile vollkommen einander glichen. Die Expositionszeit betrug 3 bis 4 Minuten für das Vergleichsspektrum und bis zu 20 Minuten für die Absorptionsspektren. Nicht nur beim Übergang zu einer anderen Substanz, sondern auch dann, wenn das Vergleichsspektrum sich nicht mehr bis zu kurzen Wellen ($\lambda < 1500$ Å) erstreckte, wurde die Absorptionszelle und eventuell auch das Vorratsgefäss mit den Zuleitungen neu gereinigt. Zur Reinigung diente ausschliesslich verdünnte Flusssäure und destilliertes Wasser, nie wurden organische Substanzen benutzt.

Ergebnisse.

Zunächst seien die gesättigten Kohlenwasserstoffe, Hexan und Heptan besprochen. Das zur Untersuchung benutzte Heptan war vollkommen reines, synthetisches *n*-Heptan mit einem Siedepunkt von $t = 98.4°$ C. Das Hexan war im Chemischen Laboratorium des Mt. Holyoke College sorgfältig von allen ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen gereinigt worden, kann aber noch Spuren von gesättigten Verbindungen und von Cyclohexan enthalten haben. Im untersuchten Spektralbereich sind die zwei Stoffe spektral einander gleich, soweit sich dies feststellen lässt, sie besitzen eine einzige breite, sehr intensive und vollkommen strukturlose Bande, deren Maximum bei einer Wellenlänge unterhalb $\lambda = 1530$ Å liegt. Genau liess sich die Lage des Maximums nicht mehr festlegen. Mit wachsendem Druck verbreitert sich die Bande stark, sie konnte bis $\lambda = 1600$ Å, auf einer Aufnahme sogar bis $\lambda = 1700$ Å, verfolgt werden. Für grössere Wellenlängen sind beide Substanzen vollkommen durchsichtig.

Die vier untersuchten ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe sind im Chemischen Laboratorium des Mt. Holyoke College mit einem ausserordentlich hohen Grad von Reinheit dargestellt worden[1]). Alle vier Substanzen zeigen die gleiche breite

[1]) Über die Herstellung wird M. Sherill an anderer Stelle berichten. — Die Daten der vier Substanzen sind:

Bande wie die gesättigten Verbindungen ($\lambda_{max} < 1530$ Å), doch schliesst sich an diese eine zweite, ebenfalls breite und strukturlose Bande an, deren Maximum für die vier Stoffe gleichmässig bei $\lambda = 1740$ Å liegt. Auch sie verbreitert sich stark mit wachsendem Druck und fliesst auf der kurzwelligen Seite bald mit der ersten Bande zusammen. Der Absorptionskoeffizient ist gross, das Maximum ist nur bei sehr geringen Drucken ($p \sim 1$ mm Hg) zu erkennen.

Diesen zwei breiten Banden nach Rot hin vorgelagert sind nun eine oder mehrere sehr viel schwächere und schmalere, deren Lage für jede der vier Substanzen charakteristisch ist. Auch sie laufen bei hohem Druck mit der Bande $\lambda = 1740$ Å zusammen. Bei 1-Penten und 1-Hepten ist nur je eine Stufe zu sehen, die für 1-Penten deutlich bei $\lambda = 1882$ Å, für 1-Hepten bei $\lambda = 1890$ Å einsetzt und sich bei den höchsten verwandten Drucken bis $\lambda = 1995$ Å bzw. $\lambda = 1940$ Å verfolgen liess[1]). Bei Trimethyläthylen sind zwei Stufen zu sehen, von der die langwelligere bei $\lambda = 2171$ Å einer geringeren Absorption entspricht als die kurzwelligere bei $\lambda = 2066$ Å[2]). Banden mit ausgesprochenen Maxima hat nur 2-Penten bei $\lambda = 2050$ Å, $\lambda = 2010$ Å, $\lambda = 1977$ Å und $\lambda = 1954$ Å. Bei hohem Druck fliessen diese vier Banden ineinander, und die allgemeine Absorption liess sich bis $\lambda = 2059$ Å verfolgen. Für diese dritte Bandengruppe ist bei allen

	1-Hepten	1-Penten	2-Penten	Trimethyl-äthylen
Siedepunkt bei $p = 760$ mm Hg	93·45° — 93·60°	30·20° ± 0·05°	36·35° ± 0·05	38·10° ± 0·15°
Dichte bei 20° C: $D_{4^\circ}^{20^\circ}$.	0·6960	0·6419	0·6503	0·6620
Brechungsindex $n_D^{20^\circ}$ . . .	1·3992	1·3711	1·3796	1·3853

Die Absorptionsindices des hier benutzten Trimethyläthylens für die Banden im Quarz-Ultraviolett decken sich vollkommen mit den von Lüthy (Z. physikal. Ch. **107**, 285. 1923) angegebenen; siehe auch Int. Crit. Tables **5**, 364.

[1]) Die Bande von 1-Penten lässt sich weiter nach Rot verfolgen als die von 1-Hepten, obgleich ihr Maximum kurzwelliger ist. Der Grund hierfür liegt darin, dass die höchste benutzte Temperatur stets Zimmertemperatur war und darum bei 1-Hepten, das einen sehr viel höheren Siedepunkt besitzt, ein kleinerer Maximaldruck zur Untersuchung kam.

[2]) Auch G. Scheibe, F. Povenz und C. F. Linström (Z. physikal. Ch. (B) **20**, 283. 1933) geben zwei Stufen an, die aber beide um etwa 900 cm^{-1} weiter nach Violett liegen.

vier Substanzen charakteristisch, dass die Banden bzw. die Stufen keinerlei Feinstruktur besitzen und so verschwommen erscheinen, wie man es sonst nur bei Flüssigkeitsspektren kennt. Das Maximum einer jeden Bande von 2-Penten liegt ungefähr in der Mitte. In Tabelle 1 und Fig. 2 sind die Schwingungszahlen zusammengestellt.

Als einzige aromatische Verbindung wurde spektralreines Benzol untersucht, das kürzlich auch von SCHEIBE, POVENZ und LINDSTRÖM[1]) gemessen worden ist. Die von diesen Autoren angegebenen Werte decken sich fast vollkommen mit den unsrigen, doch konnten wir eine Reihe weiterer Banden feststellen. Das Benzolspektrum sei darum hier noch einmal besprochen. Zunächst ist auffallend, dass Benzol keine Bande $\lambda < 1530$ Å besitzt wie die offenen Kohlenwasserstoffketten, es ist in diesem Spektralgebiet vollständig durchsichtig. Wohl aber existiert die für die ungesättigten Verbindungen charakteristische breite Bande, die hier etwas nach Rot verschoben und sicher zweifach, wahrscheinlich sogar dreifach aufgespalten ist. Tabelle 2 gibt ihre Lage an. Ist das dritte Bandenmaximum, das nur auf zwei Platten zu sehen war, reell, so sind die drei Maxima äquidistant, und die beiden langwelligeren sehr viel intensiver als das kurzwellige Maximum. Eine Gruppe schmaler Banden, ähnlich der von 2-Penten, liegt zwischen $\lambda = 2043$ Å und $\lambda = 1864$ Å und ist sehr deutlich ausgeprägt. Es lassen sich acht Einzelbanden unterscheiden, von denen die erste und die zweite (nach Rot hin liegende) deutlich, die zwei folgenden mit grosser Wahrscheinlichkeit dreifach aufgespalten sind. Eine regelrechte Feinstruktur lässt sich jedoch nicht erkennen, die Banden sind ebenso diffus wie die der Kohlenwasserstoffketten.

Benzol besitzt im SCHUMANN-Gebiet noch eine weitere Bandengruppe, die bei den offenen Kohlenwasserstoffketten keine Parallele findet. Es handelt sich, wie in Tabelle 2 angegeben ist, um eine Reihe sehr intensiver und schmaler Doppelbanden, die sich mit abnehmender Intensität von $\lambda = 1792{\cdot}3$ Å bis $\lambda = 1728{\cdot}4$ Å erstrecken. Die erste Zweiergruppe ist erheblich intensiver als die im gleichen Spektralgebiet liegende breite Dissoziationsbande. Schon Spuren Benzol (wie sie z. B. in die Apparatur gelangen, wenn ein Hahn mit Benzol gereinigt und hernach wieder eingefettet irgendwo in die Glasleitung eingesetzt wird) genügen, um sie im Spektrum einer beliebigen Substanz in Erscheinung treten zu lassen. Jede Doppelbande besteht aus

[1]) G. SCHEIBE, F. POVENZ und C. F. LINSTRÖM, loc. cit.

Tabelle 1.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe	A		B		C		$\Delta\nu$
	λ (Å)	ν (cm^{-1})	λ (Å)	ν (cm^{-1})	λ (Å)	ν (cm^{-1})	
Hexan	$<$1530	$>$65400					
Heptan	$<$1530	$>$65400					
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe							
1-Hepten	$<$1530	$>$65400	1740	57500	1890	52910	225
1-Penten	$<$1530	$>$65400	1740	57500	1882	53135	
Trimethyläthylen .	$<$1530	$>$65400	1740	57500	2066	48403	
					2171	46062	
2-Penten	$<$1530	$>$65400	1740	57500	2050	48783	968
					2010	49751	826
					1977	50577	608
					1954	51185	

Tabelle 2. Benzol.

	λ (Å)	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$	SCHEIBE, POVENZ und LINDSTRÖM λ (Å)	SCHEIBE, POVENZ und LINDSTRÖM ν (cm^{-1})
Gruppe B.						
1	1805	55408	842			
2	1778	56250	847			
3	1751	57097			1790·2	55860
Gruppe C.						
1	2036	49116			2037·2	49070
1 a	2043	48948	168			
1 b	2036	49116	181	809		
1 c	2029	49297				
2	2003	49925			1997·6	50060
2 a	2005	49875	175			
2 b	1998	50050	198	991		
2 c	1990·5	50239				
3	1964	50916			1963·8	50920
4	1930	51813		897	1931·6	51770
5	1906	52466		653		
6	1890·5	52896		430	1900·8	52610
7	1879	53220		324		
8	1864	53648		428		

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	λ (Å)	ν (cm⁻¹)	Δν	Δν	SCHEIBE, POVENZ und LINDSTRÖM λ (Å)	SCHEIBE, POVENZ und LINDSTRÖM ν (cm⁻¹)
				Gruppe E.		
1a	1789·3	55888	94			
1b	1792·3	55794				
2a bis 3b fehlt				1a bis 4a: 747 = 3 · 249		
4a	1765·7	56635	100	4a bis 5a: 248		
4b	1768·8	56535				
5a	1758·0	56883	97	5a bis 6a: 253		
5b	1761·0	56786				
6a	1750·2	57136	117	6a bis 8a: 498 = 2 · 249		
6b	1753·8	57019				
7a und b fällt auf *N*-Linien						
8a	1735·1	57634	90	8a bis 9a: 223		
8b	1737·8	57544				
9a	1728·4	57857	120			
9b	1732·0	57737				

Fig. 2. Absorptionsmaxima der ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen im SCHUMANN-Gebiet.

zwei schmalen (etwa 1 Å breiten) Streifen, von denen der kurzwelligere etwa zweimal intensiver als der langwelligere ist. Innerhalb der Bandenfolge haben sowohl jeweils die zwei Streifen als auch die Doppelbanden als Gruppen konstanten Abstand voneinander. Doch tritt eine Unregelmässigkeit auf: Dicht neben der Stelle des zweiten Maximums der breiten Dissoziationsbande $\lambda = 1778$ Å sollten — Äquidistanz der schmalen Banden vorausgesetzt — zwei Doppelbanden vorhanden sein, die jedoch fehlen. Bei diesem Fehlen handelt es sich keinesfalls

um ein Überdecken, sondern die zweite und dritte Gruppe fallen aus, während die vierte von der ersten den genau dreifachen Normalabstand besitzt. Im Gegensatz hierzu tritt bei der sechsten Gruppe keine Unregelmässigkeit auf, obgleich sie in den Bereich des dritten, schwachen Maximums $\lambda = 1751$ Å der Dissoziationsbande fällt.

Diskussion der Resultate.

Bei der Diskussion der Resultate werden wir zum Vergleich einige Messergebnisse mit heranziehen, die die eine von uns (E. P. CARR) an Lösungsspektren im Quarz-Ultraviolett gewonnen hat. Zur Vereinfachung wollen wir ferner die Banden oder Bandengruppen in den verschiedenen Spektralgebieten mit Buchstaben bezeichnen, und zwar mit:

$A =$ die breite Bande mit dem Maximum bei $\lambda < 1530$ Å.
$B =$ die breite Bande im Gebiet zwischen $\lambda = 1700$ Å und $\lambda = 1800$ Å.
$C =$ die vorgelagerten kleinen Banden zwischen $\lambda = 1800$ Å und $\lambda = 2200$ Å.
$D =$ die Banden im Quarz-Ultraviolett.
$E =$ die Gruppe schmaler Banden des Benzols zwischen $\lambda = 1720$ Å und $\lambda = 1800$ Å.

Bande A tritt bei den gesättigten und den ungesättigten Kohlenwasserstoffketten, hingegen nicht beim Benzol auf. Ihre vollkommene Strukturlosigkeit lässt sie eindeutig als Dissoziationsbande erkennen. Da die Bande sehr breit ist (mehrere 100 Å), so muss die Anregungsenergie des in Frage kommenden Elektrons ($V > 8{\cdot}1$ Volt) gross gegen die Dissoziationsenergie sein, da in diesem Fall die Abstossungskurve im Potentialdiagramm senkrecht über dem Minimum der Potentialkurve des Grundzustandes noch stark geneigt ist. Das Zerreissen des Moleküls kann bei den gesättigten Verbindungen an den Stellen $(CH_2)-(CH_2)$ oder $(CH_3)-(CH_2)$ erfolgen, bei den ungesättigten ist ausserdem noch eine Trennung bei $(CH)-(CH_2)$, $(CH)-(CH_3)$ oder $C-(CH_3)$ möglich. Da das Maximum der Bande nicht erkennbar ist, lässt sich nicht entscheiden, ob seine Lage von der Zahl der am C-Atom hängenden H-Atome abhängig ist oder nicht. Auffallend ist jedenfalls das Fehlen der Bande A beim Benzol, wo jede $(CH)-(CH)$-Bindung von zwei Bindungen $(CH)=(CH)$ eingerahmt wird.

Die Einführung einer Doppelbindung in das Molekül bringt die Absorptionsbanden B, C und D zum Vorschein. Sie sind darum wohl zweifellos an Elektronen aus der $C=C$-Bindung geknüpft. Bande B

muss eine Dissoziationsbande sein, denn in bezug auf Breite und Strukturlosigkeit gleicht sie der Bande A. Die zur Elektronenanregung nötige Energie von 7·1 Volt ist aus dem gleichen Grunde wie für A gross gegen die Dissoziationsenergie. Bande B ist für die ungesättigten Kohlenwasserstoffketten weitgehend unempfindlich gegen die Zahl der mit den C-Atomen verbundenen H-Atome, $(CH) = CH_2$, $CH = CH$ oder $C = CH$, denn die Maxima liegen innerhalb der Messgenauigkeit von ± 10 Å für die vier Stoffe bei der gleichen Wellenlänge. Nur beim Benzol ist die Bande B ein wenig nach Rot verschoben und die Anregungsenergie darum etwas geringer (um 0·25—0·05 Volt). Die zweifache oder dreifache Aufspaltung spricht dafür, dass eine Kopplung zwischen den drei Doppelbindungen des Moleküls besteht.

Im Gegensatz zur Bande B ist nun die Gruppe C nicht mehr unabhängig von der Stelle im Molekül, an der sich die Doppelbindung befindet. Die Elektronenanregungsenergie ist am grössten, wenn die $C = C$-Bindung sich in der ersten Position befindet (1-Penten, 1-Hepten), sie ist kleiner, wenn die Doppelbindung zwischen dem zweiten und dritten C-Atom liegt, und schliesslich ergibt sie sich am kleinsten, wenn die Kette sich verzweigt und in zwei Methylgruppen ausläuft.

Auffallend ist, wie stark sich die Spektren von 1-Penten und 1-Hepten einander ähneln. Der Unterschied der beiden Bandenansätze beträgt $\Delta\nu = 225\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die Differenz der Anregungsenergien beider Moleküle ist also nur 0·03 Volt, die Bindung muss darum fast die gleiche sein, eine Tatsache, die nach thermochemischen Erfahrungen zu erwarten ist.

Auch im Quarz-Ultraviolett sind die Spektren der beiden Substanzen (an Flüssigkeiten gemessen) einander sehr ähnlich. Zwischen $43000\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $44000\ \mathrm{cm}^{-1}$ zeigt sich ein einziger Bandenansatz, der sich der nach Violett zu steil ansteigenden Gesamtabsorption überlagert und dessen Lage für die zwei Stoffe nur um $\Delta\nu = 150\ \mathrm{cm}^{-1}$ differiert.

Um die Doppelbindung des 2-Penten zu charakterisieren, kann man in der üblichen chemischen Schreibweise die Konfiguration angeben: $\underset{H}{-C} = \underset{H}{C-}$; das ist die gleiche, der wir auch beim Benzol begegnen, mit dem Unterschied nur, dass sich bei 2-Penten eine Kette einfach gebundener Kohlenwasserstoffgruppen anschliesst, während sich beim Benzol die gleiche Atomgruppierung dreifach wiederholt und sich ringförmig schliesst. Bedeutet die gleiche Schreibweise auch gleiche

Elektronenverteilung, so muss sich eine Ähnlichkeit der Spektren bemerkbar machen, und dies ist auch tatsächlich der Fall. Beide Substanzen besitzen eine Gruppe von Banden, bei denen im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Stoffen nicht nur Stufen, sondern ausgesprochene Absorptionsmaxima messbar sind. Die vier Pentenbanden liegen bei fast den gleichen Wellenlängen wie die vier ersten starken Benzolbanden und die Bandenabstände ähneln sich. Man vergleiche die Werte $\Delta\nu$ in Tabelle 1 und 2. Der Parallelismus geht so weit, dass sogar die relative Intensität der einzelnen Banden die gleiche ist: Einer schwachen Bande folgt nach Violett zu eine sehr intensive, der sich die weiteren mit abnehmender Intensität anschliessen. Doch besteht ein merklicher Unterschied: Die 2-Pentenbanden sind einfach, von den Benzolbanden sind die zwei langwelligsten mit Sicherheit, die dritte und vierte wahrscheinlich dreifach aufgespalten, auch hier wieder ein Zeichen dafür, dass beim Ringmolekül Kopplungseffekte auftreten. Die Aufspaltung der ersten und zweiten Bande ist in der Tabelle 2 unter 1a bis 1c und 2a bis 2c angegeben, die der übrigen jedoch ist, als noch unsicher, nicht verzeichnet worden; hier wurde lediglich das Maximum jeder Bande notiert.

Von einer Deutung der Bandenfolge haben wir absehen müssen. Die Differenzwerte $\Delta\nu$ liegen zwar zwischen der zweiten und der sechsten Differenz auf einer glatten Kurve, doch konvergiert die Reihe sehr stark, und weder die erste noch die letzte Bande fügt sich der Folge ein. Es ist darum zweifelhaft, ob es sich bei den Banden um ein Schwingungsspektrum handelt. Wenn es der Fall sein sollte, so ist jedenfalls das Gesetz, dem die Schwingung folgt, ein anderes, als man es sonst annimmt. In der Tabelle 2 sind ausser unseren Werten auch diejenigen von Scheibe, Povenz und Linström angegeben. Die Messresultate stimmen gut überein, wenn man bedenkt, dass es sich um verschwommene Banden handelt. Unsere fünfte und sechste Bande haben diese Autoren in eine zusammengefasst.

Auch in der Gruppe D (als Flüssigkeit gemessen) weist 2-Penten im Gegensatz zu 1-Penten mehrere ausgesprochene Maxima auf.

Die Bandenfolge E tritt nur beim Benzol auf. Bei ihr muss es sich um ein Schwingungsspektrum handeln, denn der Gruppenabstand von $\Delta\nu = 250\ \mathrm{cm}^{-1}$ ist gut konstant. Da die Frequenzen der Normalschwingungen im angeregten und im Normalzustand des Benzolmoleküls von der Grössenordnung 900 bis 1000 cm^{-1} sind, so müssen

wir es hier mit einer Deformationsschwingung zu tun haben. Wenn die Frequenz von 250 cm^{-1} bisher im Benzolspektrum nicht bekannt ist, so hat man zu berücksichtigen, dass die Elektronenanregung bei Bande E eine weit höhere ist als die in den Absorptionsbanden bei $\lambda = 2700$ Å, die bisher ausgemessen wurden[1]).

Von einer Deutung der Frequenzdifferenz 100 cm^{-1} möchten wir vorläufig absehen, doch sei hingewiesen auf das Ausfallen der Gruppen 2 und 3 an der Stelle, an der das zweite Maximum der Bande B liegt. Hier muss es sich um eine jener Störungen handeln, die dann auftreten, wenn Potentialkurven einander schneiden. Auffallend bleibt aber, dass an der Stelle des dritten Maximums die Gruppe 6 nicht fehlt. Die Gruppe 7a/b ist nicht zu sehen, da sie genau mit dem Stickstoff-Dublett 1745/42 Å, das von der Wasserstofflampe emittiert wird, zusammenfällt.

Einige methodische Vorarbeiten zu der vorliegenden Untersuchung hat die eine von uns (E. P. Carr) im Jahre 1929/30 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich ausgeführt. Sie dankt sowohl Herrn Prof. V. Henri für sein stets förderndes Interesse an der Arbeit als auch der American Association of University Women für die Gewährung eines europäischen Forschungsstipendiums. Die eigentliche Untersuchung wurde im Chemischen Laboratorium des Mount Holyoke College in Massachusetts im Jahre 1931/32 durchgeführt. Wir sind dem National Research Council für die Gewährung der Mittel zu Dank verpflichtet, mit denen der Vakuumspektrograph und einige andere für die Arbeit notwendigen Apparate angeschafft werden konnten. Ausserdem dankt die eine von uns (H. Stücklen) der anderen (E. P. Carr) herzlichst für ein Forschungsstipendium, das allein den einjährigen Aufenthalt in Amerika ermöglichte.

---

1) Auf die Möglichkeit einer Schwingung des Benzols im Grundzustand von der Frequenz $\nu = 160$ cm^{-1} wird von C. V. Shapiro, R. C. Gibbs und J. R. Johnson hingewiesen (Physic. Rev. 38, 1170. 1931).

Untersuchungen über Fehlordnungserscheinungen im Kupferjodür.

Von

K. Nagel und C. Wagner.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 12. 33.)

1. Problemstellung.

K. Bädeker[1]) hat bereits vor längerer Zeit beobachtet, dass die elektrische Leitfähigkeit von Kupferjodür (CuJ) in erheblichem Masse von dem Überschussgehalt an Jod gegenüber stöchiometrischer Zusammensetzung abhängt. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit polarer Verbindungen von Abweichungen gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung ist inzwischen als allgemeine Erscheinung erkannt worden[2]). Zweck dieser Arbeit ist, das Kupferjodür als das ältest bekannte Beispiel dieser Erscheinungsreihe genauer zu untersuchen. Schon hier sei darauf hingewiesen, dass der Leitfähigkeitsanstieg mit dem Jodüberschuss im Sinne der allgemeinen Theorie[3]) analog zu Cu_2O[4]) und NiO[5]) durch sogenannte Elektronen-Defektleitung zu deuten ist, wie auch aus dem von K. Steinberg[6]) gefundenen positiven Vorzeichen des Hall-Effektes auf Grund einer theoretischen Arbeit von W. Heisenberg[7]) zu schliessen ist.

Nach C. Tubandt und Mitarbeitern[8]) ist ferner noch ein gewisses Cu^+-Ionenleitvermögen vorhanden, das um so stärker hervor-

---

[1]) K. Bädeker, Ann. Physik [4] **22**, 749. 1907; **29**, 566. 1909. Physikal. Z. **9**, 431. 1908; **13**, 1080. 1912. Nernst-Festschrift, 62. 1912. Vgl. auch G. O. Greiner, Diss., Jena 1912. G. Rudert, Ann. Physik [4] **31**, 559. 1910. K. Steinberg, Ann. Physik [4] **35**, 1009. 1911. [2]) Literaturübersicht bei C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 181. 1933; Abschn. 1. [3]) C. Wagner, loc. cit., Abschn. 2. [4]) H. Dünwald und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 212. 1933. [5]) H. H. v. Baumbach und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 59. 1934. [6]) K. Steinberg, Ann. Physik [4] **35**, 1009. 1911. [7]) W. Heisenberg, Ann. Physik [5] **10**, 888. 1931. [8]) C. Tubandt, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 12, Teil 1, S. 414, 446ff. Leipzig 1932.

tritt, je weiter der Jodüberschuss aus dem CuJ entfernt wird; oberhalb 300° C kann sogar praktisch ausschliessliche Ionenleitung beobachtet werden.

2. Leitfähigkeitsmessungen.

Die ersten Leitfähigkeitsmessungen wurden von uns an dünnen Schichten vorgenommen, die nach dem Vorgang von K. Bädeker[1]) durch Kathodenzerstäubung von Kupfer auf eine Glasunterlage und anschliessendes Jodieren in Joddampf hergestellt waren. Da oberhalb 100° C irreversible Veränderungen auftraten, wurden CuJ-Präparate durch Jodieren von Cu-Folie ohne Unterlage hergestellt. An einem Streifen reinster Elektrolytkupfer-Folie (0·012 mm) wurden Platindrähte mit Platinblechschutzkappen durch Punktschweissung befestigt. Die Platindrähte wurden in die Wand eines Glasrohres eingeschmolzen. Alsdann wurde Jod hereingegeben, letzteres mit flüssiger Luft gekühlt, mit der Hg-Dampfstrahlpumpe evakuiert und abgeschmolzen (vgl. Fig. 1). Präparat und Jodvorrat wurden auf etwa 200° bzw. 100° C erhitzt, um das Cu in CuJ umzuwandeln. (Ofen mit unterteilter Heizwicklung zur unabhängigen Einstellung der Temperaturen von CuJ und Jod.) Die Jodtemperatur gibt einen bestimmten Sättigungspartialdruck p_{J_2} an Jod[2]), als dessen Funktion die Leitfähigkeit des Cu-J gemessen wird. (Induktorium und Telefon in Wheatstone-Brücke; Gleichstrommessung gibt praktisch dieselben Werte.)

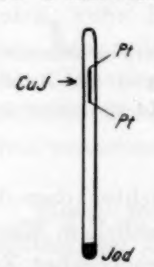


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Messung der Leitfähigkeit $\varkappa$ von CuJ als Funktion des Joddampfdruckes p_{J_2}.

Am Anfang der einzelnen Versuchsreihe unmittelbar nach Umwandlung des Cu in CuJ ergaben sich noch unregelmässige Gänge, die jedoch nach 1- bis 2tägigem Tempern verschwanden.

Bei kleinen Jod-Dampfdrucken (Sättigungstemperatur unter −10° C) erfolgt die Einstellung sehr langsam. Beobachtungen bei tieferen Temperaturen hatten nur informatorische Bedeutung und sind in der nachfolgenden Zusammenstellung nicht mit enthalten.

Die wesentlichsten Ergebnisse zeigt Fig. 2 in bilogarithmischer Darstellung. Ein zweites Präparat gab gleiche Werte. Der Kurvenverlauf für das durch Kathodenzerstäubung gewonnene Präparat war im wesentlichen analog.

---

[1]) K. Bädeker, loc. cit. [2]) Zahlenwerte nach International Critical Tables, Bd. 3.

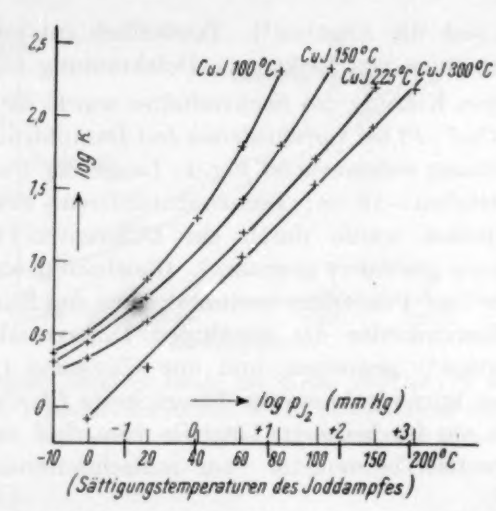


Fig. 2. Leitfähigkeit $\varkappa$ ($\mathrm{Ohm}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$) von CuJ als Funktion des Joddampfdruckes p_{J_2}.

3. Thermokraftmessungen.

K. Bädeker[1]) hat bereits Thermokraftmessungen vorgenommen, um die entsprechenden Aussagen der klassischen Elektronentheorie zu prüfen. Gegeben sei eine Differentialthermokette[2]) aus zwei Halbleiterstücken I und II derselben Grundsubstanz (CuJ); die Stücke I und II sollen jedoch infolge verschieden grosser Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung (verschiedene Jod-Dampfdrucke) verschiedene spezifische Leitfähigkeiten ($\varkappa'$ und $\varkappa''$) aufweisen. Alsdann ist die Thermokraft pro Grad (Absolutwert) nach der klassischen Elektronentheorie[3]) gegeben zu:

$$\left|\frac{dE}{dT}\right| = \frac{R}{F} \ln \frac{\varkappa'}{\varkappa''} \,. \tag{1}$$

(R Gaskonstante, F Faraday). Formel (1) gilt nicht nur für die klassischen Annahmen (Elektronen-Überschussleitung), sondern gleicherweise auch für Elektronen-Defektleitung, hier jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen[4]).

K. Bädeker hat an Hand seiner Messungen bereits Formel (1) bestätigt, jedoch nur für den Absolutwert; bezüglich des Vorzeichens

[1]) K. Bädeker, Physikal. Z. 13, 1080. 1912. Nernst-Festschrift, 62. 1912.
[2]) C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) 22, 195. 1933. Fig. 1.
[3]) K. Bädeker, Physikal. Z. 11, 809. 1910.
[4]) C. Wagner, loc. cit.

widersprechen sich die Angaben[1]). Tatsächlich entspricht das Vorzeichen der Annahme von Elektronen-Defektleitung (vgl. unten).

Zur weiteren Klärung des Sachverhaltes wurde die Thermokraft der Kette *Pt* | *CuJ* | *Pt* bei verschiedenen Jod-Dampfdrucken gemessen (Versuchsanordnung entsprechend Fig. 1; Länge der *CuJ*-Folie = Abstand der Lötstellen = 15 cm; Temperaturdifferenz etwa 20° C; die Temperaturdifferenz wurde durch ein Differential-Thermoelement Silber-Konstantan gesondert gemessen). Gleichzeitig wurde auch der Widerstand des *CuJ*-Präparates bestimmt. Aus den Einzelmessungen können die Thermokräfte der erwähnten Differential-Thermokette durch Subtraktion[2]) gewonnen und mit Gleichung (1) verglichen werden. In der kurz geschlossenen Thermokette *Pt* | *CuJ* | *Pt* fliessen die Elektronen an der heisseren Lötstelle vom *CuJ* zum *Pt*, somit in der Differential-Thermokette vom schlechtleitenden zum gutleitenden *CuJ*.

Allgemein ergibt sich aus Gleichung (1), dass die Thermokraft der Kette *Pt* | *CuJ* | *Pt* bei festgehaltener Präparattemperatur eine lineare Funktion des Logarithmus der mittleren Leitfähigkeit bzw. des Präparatwiderstandes W (entsprechend dem jeweiligen Joddampfdruck) sein muss[3]).

$$\left.\begin{aligned} \frac{dE}{dT} &= \text{Temperaturfunktion} + \frac{R}{F}\ln \varkappa \\ &= \text{Temperaturfunktion}' - \frac{R}{F}\ln W. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

In Fig. 3 und 4 sind die gemessenen Thermokräfte (Absolutwert) als Funktion des Logarithmus des Präparatwiderstandes graphisch aufgetragen worden. Die Messpunkte liegen jeweils auf leicht gekrümmten Kurven, deren mittlere Neigung ungefähr dem theoretischen Wert entspricht, so dass nicht nur qualitativ, sondern annähernd auch quantitativ die Aussagen der Theorie für Elektronen-Defektleitung erfüllt sind, obwohl die Konzentration bereits relativ hoch ist (vgl. Abschn. 6).

---

1) H. Dünwald und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 467. 1933. Vgl. besonders S. 469, Anm. 2.

2) Vgl. hierzu H. H. v. Baumbach und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 199. 1933. Abschn. 6.

3) Aus den allgemeinen Gleichungen (1) und (2) von C. Wagner (loc. cit.) folgt die obige Gleichung (2), wenn die partielle Entropie der Elektronen im *CuJ* entsprechend der früheren Gleichung (8) eingesetzt und die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungswärme der Elektronen im *CuJ* vernachlässigt wird. Vgl. auch Bädeker, loc. cit.

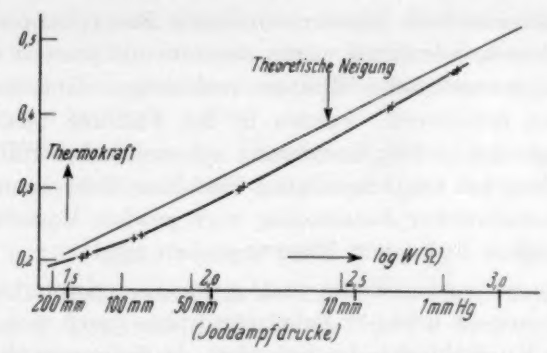


Fig. 3. Thermokraft (Millivolt/Grad) der Kette $Pt \mid CuJ \mid Pt$ als Funktion des Logarithmus des Präparatwiderstandes W (Ω) (entsprechend dem jeweiligen Joddampfdruck). Heissere Lötstelle: 200° C, kältere Lötstelle: 180° C.

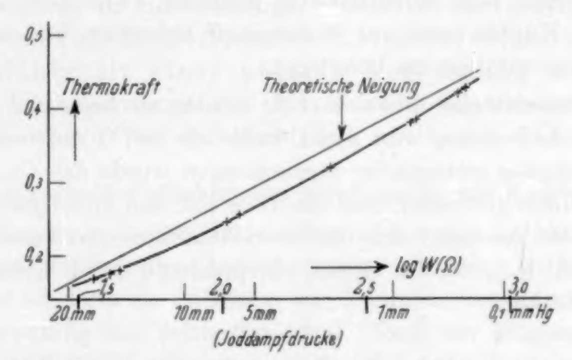


Fig. 4. Thermokraft (Millivolt/Grad) der Kette $Pt \mid CuJ \mid Pt$ als Funktion des Logarithmus des Präparatwiderstandes W (Ω) (entsprechend dem jeweiligen Joddampfdruck). Heissere Lötstelle: 125° C, kältere Lötstelle: 105° C.

4. Überführungsmessungen.

Kupferjodür in Jodatmosphäre ist überwiegend Elektronenleiter. Bei möglichster Entfernung des Jodüberschusses haben C. Tubandt und Mitarbeiter[1]) überwiegend Ionenleitung gefunden, namentlich bei Temperaturen oberhalb 300° C. Wie die folgenden Versuche zeigen, ist aber auch in Joddampf noch ein gewisser Cu^+-Ionenleitungsanteil nachweisbar.

Die Methodik war analog wie bei früheren Versuchen von H. Dünwald und C. Wagner an Cu_2O[2]). Cu-Blech (0·05 mm) wurde zu-

[1]) C. Tubandt, loc. cit. [2]) H. Dünwald und C. Wagner, loc. cit., Abschn. 3.

sammengefaltet und ein Streifen von 4 mm Breite herausgeschnitten. Nach dem Auseinanderfalten waren diesseits und jenseits der Faltlinie zwei genau symmetrische Hälften vorhanden. Um deren spätere Trennung zu erleichtern, wurden in der Faltlinie beiderseits Einschnitte angebracht. Die Herstellung symmetrischer Hälften scheint gegenüber dem bei Cu_2O benutzten Verfahren unsymmetrischer Teilung mit geometrischer Ausmessung noch gewisse Vorteile zu bieten, wie eine grössere Reihe von Blindversuchen zeigte.

An dem so vorbereiteten und gewogenen Kupferblech wurden gleichfalls gewogene kurze *Pt*-Zuleitungsdrähte durch mehrfaches Umbiegen[1]) der Kupferblechenden befestigt. An die vorerwähnten Platindrähte wurden weitere Platindrähte durch Verdrillen befestigt und das Ganze entsprechend Fig. 1 mit einem Jodvorrat in ein Glasrohr eingeschmolzen und versuchsfertig gemacht. Vor dem Evakuieren wurde das Kupfer noch mit Wasserstoff reduziert, um eine etwaige Oberflächenoxydation zu beseitigen.

Die Stromstärke (etwa 0·11 A) wurde so bemessen, dass eine stationäre Aufheizung von nicht mehr als 10° C auftreten konnte. Nach Durchgang genügender Strommengen wurde das *CuJ*-Präparat in der Faltlinie gebrochen und die Teile mit den anhängenden kurzen Platindrähten gewogen. Aus den Gewichtsdifferenzen wurde die Überführungszahl $\mathfrak{n}_{Cu^+}$ der Cu^+-Ionen entsprechend den Überlegungen für Cu_2O[2]) berechnet.

Tabelle 1. **Überführungsversuche.** (Versuchstemperatur 200° C. Jod-Dampfdruck 46 mm *Hg*. Stromstärke 0·11 A.)

Nr.	Versuchsdauer (Stunden)	Zahl der Faraday	Gesamtgewicht an *CuJ* (g) berechnet aus dem *Cu*-Gewicht	Gesamtgewicht an *CuJ* (g) gefunden nach dem Versuch	Mehrgewicht der Kathode g	Mindergewicht der Anode g	Überführungszahl $\mathfrak{n}_{Cu^+}$
1	411	1·68	0·3712	0·3707	0·0007	0·0012	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$
2	909	3·70	0·2002	0·2007	0·0019	0·0014	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$
						Mittelwert:	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$

[1]) Das mehrfache Umbiegen ist besonders auf der Anodenseite wichtig, damit an dieser Stelle trotz Abwanderung der Cu^+-Ionen bei Stromdurchgang stets genügend Materie vorhanden ist. [2]) H. Dünwald und C. Wagner, loc. cit., Abschn. 3.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse zweier Versuche, die in jeder Beziehung einwandfrei verlaufen sind. Weitere Versuche, die leider durch Nebenumstände gestört waren, ergaben annähernd gleiche Werte ($\mathfrak{n}_{Cu^+} = 3{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ bzw. $4{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$).

Durch Multiplikation der Überführungszahl mit dem Gesamtleitvermögen $\varkappa = 66$ Ohm^{-1} · cm^{-1} ergibt sich das entsprechende Teilleitvermögen $\varkappa_{Cu^+}$.

$$\varkappa_{Cu^+} = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-4}\ \text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\ (200^\circ\ \text{C für}\ p_{J_2} = 46\ \text{mm}\ Hg). \quad (3)$$

Die Leitfähigkeit von CuJ bei 200° C im Hochvakuum beträgt hingegen nach C. TUBANDT und M. BAUDOUIN[1]) $4 \cdot 10^{-5}$ Ohm^{-1} · cm^{-1}, und dieser Wert enthält wahrscheinlich noch einen gewissen Elektronenanteil[2]). Jedenfalls ist ersichtlich, dass die Cu^+-Teilleitfähigkeit von CuJ bei 200° C in Joddampf mindestens fünfmal grösser ist als diejenige von CuJ im Hochvakuum. Damit ist erstmalig gezeigt, dass nicht nur die Elektronenleitfähigkeit, sondern auch die Ionenleitfähigkeit einer polaren Verbindung wesentlich von dem Überschussgehalt der elektro-negativen Komponente bzw. von deren Partialdruck abhängen kann.

5. Die Bildungsgeschwindigkeit von Kupferjodür aus Kupfer und Jod.

Wird Kupfer in Jod erhitzt, so überzieht es sich mit einem dichten Überzug aus Kupferjodür (Anlaufvorgang). Für den weiteren Reaktionsverlauf ist dann die Diffusion der Komponenten durch die CuJ-Schicht notwendig und zeitbestimmend. Nach der Wägungsmethode wurde für 195° C die sogenannte rationelle Anlaufkonstante[3]) k zu

$$k = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-10}\ \text{Äquivalente} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

bestimmt.

Gemäss einer früheren Mitteilung[4]) soll die Diffusion durch die Wanderung von Cu^+-Ionen + Elektronen in Richtung Metall → Joddampf bedingt sein. Dann kann die Anlaufkonstante k aus Leitfähigkeitswerten und Überführungszahlen gemäss Gleichung (20) der früheren Mitteilung theoretisch berechnet werden[5]). Es ergibt sich für 200° C:

$$k = 3{\cdot}8 \cdot 10^{-10}\ \text{Äquivalente} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

1) C. TUBANDT, loc. cit., S. 448, Fig. 26. 2) C. TUBANDT, loc. cit., S. 448, Anm. 1. 3) C. WAGNER, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 25. 1933. 4) C. WAGNER, loc. cit. 5) Das Produkt $\mathfrak{n}_{Cu^+} \cdot \varkappa = \varkappa_{Cu^+}$ wurde für hohe Joddampfdrucke etwa proportional der 2. oder 4. Wurzel des Joddampfdruckes angenommen, entsprechend dem Gang von $\varkappa$ allein bzw. den Aussagen zu Abschn. 6. Das Ergebnis der Rechnung ist von speziellen Annahmen einigermassen unabhängig.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zeigt, dass auch in diesem Falle sich die Annahme einer Wanderung von Ionen + Elektronen zur Deutung des Anlaufvorganges bewährt.

6. Spezielle Modellvorstellungen.

Wie schon in Abschn. 1 erwähnt, ist der Anstieg der Leitfähigkeit mit dem Jod-Dampfdruck auf Elektronen-Defektleitung zurückzuführen. Da gleichzeitig auch das Cu^+-Teilleitvermögen wächst, ist anzunehmen, dass mit steigendem Jod-Dampfdruck auch die Fehlordnung der Cu^+-Ionen zunimmt, d. h. die Zahl der leeren Plätze im Cu^+-Teilgitter, wie dies auch schon für Cu_2O angenommen wurde[1]).

Ausgehend von einem Ionengitter des ungestörten CuJ kann die Entstehung der Fehlordnungszustände in folgender Weise beschrieben werden. Eine Jodmolekel aus der Gasphase gibt mit zwei Elektronen aus dem Innern der Kupferjodürphase zwei Jodionen. Gleichzeitig wandern zwei Cu^+-Ionen aus dem Innern des Kupferjodürs an die Oberfläche. Dort besetzen die neu hinzugekommenen Jodionen mit den Cu^+-Ionen aus dem Innern reguläre Plätze eines nach aussen erweiterten CuJ-Gitters.

Bei hohen Jod-Dampfdrucken ist anzunehmen, dass die Zahl von Cu^+-Ionen auf Zwischengitterplätzen gegenüber der Zahl der Leerstellen im Cu^+-Teilgitter zu vernachlässigen ist[2]). Alsdann ergibt die zu früheren Beispielen[3]) analoge Rechnung:

$$\varkappa = \text{const}\; p_{J_2}^{\frac{1}{n}} \quad \text{oder} \quad \log \varkappa = \frac{1}{n} \cdot \log p_{J_2} + \text{const.} \tag{4}$$

Hierin ist theoretisch $\frac{1}{n} = \frac{1}{4}$ zu setzen.

In dem bilogarithmischen Diagramm der Fig. 2 sollen also die Messpunkte auf Geraden liegen. Tatsächlich liegen die Messpunkte für 300° C ungefähr auf einer Geraden, deren Neigung aber $\frac{1}{n} \cong \frac{1}{2}$ liefert. Für die tieferen Temperaturen, insbesondere bei kleinen Jod-Dampfdrucken, besteht keine Linearbeziehung der Logarithmen mehr; ein einfacher Potenzansatz nach Art von Gleichung (4) genügt daher nicht.

---

1) H. Dünwald und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 212. 1933.

2) C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 181. 1933. Abschn. 4, Fall 1b.

3) H. Dünwald und C. Wagner, loc. cit., Abschn. 6. H. H. v. Baumbach und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 59. 1934. Abschn. 1.

Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment lässt sich dadurch verstehen, dass die Vorbedingungen verdünnter Lösungen für die Anwendbarkeit des einfachen Massenwirkungsgesetzes nicht mehr erfüllt ist, worauf schon die hohen Absolutwerte der Leitfähigkeit (bis 250 $\mathrm{Ohm}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$) hinweisen. Nach K. Bädeker nimmt *CuJ* bei 18° maximal ungefähr 3 mg *J* auf 1 g *CuJ* überschüssig auf, also $4{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ g-Atome *J* auf 1 Mol *CuJ*, entsprechend einer räumlichen Konzentration von 0·13 g-Atom/Liter. Da die Dielektrizitätskonstante erheblich kleiner ist als z. B. diejenige von Wasser und die Temperatur verhältnismässig niedrig, sind somit erhebliche Abweichungen im Sinne der Debye-Hückelschen Elektrolyttheorie zu erwarten. Darüber hinaus könnten auch noch Abweichungen von der klassischen Statistik im Sinne von Fermi und Sommerfeld vorhanden sein.

Bei kleinen Jodgehalten muss das obige Schema aus anderen Gründen abgeändert werden. Bei ideal stöchiometrischer Zusammensetzung mit überwiegender Ionenleitung muss die Zahl von Cu^+ auf Zwischengitterplätzen gleich der Zahl der Leerstellen im Cu^+-Teilgitter sein. Folgendes Gleichgewicht ist daher bestimmend:

Ungestörter Kristall ⇄ Kation auf Zwischengitterplatz + Leerstelle im Kationenteilgitter. (5)

Kupferjodür ist somit bei mittleren Jod-Dampfdrucken ein Übergangsfall zwischen den früher[1]) als Fall 1b und 4 aufgeführten Grundtypen, ohne dass es allerdings bis jetzt gelungen ist, die Übergangserscheinungen im einzelnen experimentell zu untersuchen.

Zusammenfassung.

1. Die elektrische Leitfähigkeit von Kupferjodür ist von 40° bis 300° eine eindeutige Funktion des Jod-Dampfdruckes der umgebenden Gasatmosphäre. Je höher der Jod-Dampfdruck, desto höher ist die Leitfähigkeit. Für die qualitative Deutung dieser Erscheinung wird die Annahme der sogenannten Elektronen-Defektleitung gemacht.

2. Die Annahme von Elektronen-Defektleitung wird durch Thermokraftmessungen bei verschiedenen Jod-Dampfdrucken bestätigt. Der gleiche Schluss ergibt sich aus den Halleffektmessungen von K. Steinberg nach der Theorie von W. Heisenberg.

---

[1]) C. Wagner, loc. cit., Abschn. 4.

3. Der relative Leitfähigkeitsanteil der Cu^{+}-Ionen wird zu etwa $2{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$ bei 200° und einem Jod-Dampfdruck von 46 mm bestimmt. Aus vorstehender Angabe und der Gesamtleitfähigkeit berechnet sich das Teilleitvermögen $\varkappa_{Cu^{+}}$ zu $1{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$ $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$. Dieser Wert ist eindeutig grösser als die von C. Tubandt und M. Baudouin ermittelte Leitfähigkeit von jodfreiem Kupferjodür bei der gleichen Temperatur.

4. Da sowohl Elektronen- wie Cu^{+}-Ionen-Teilleitfähigkeit mit dem Jod-Dampfdruck ansteigen, wird der Überschussgehalt an Jod durch Annahme von Elektronen-Defektstellen und Leerstellen im Cu^{+}-Ionenteilgitter gedeutet. Die so vorhandenen Fehlordnungsstellen vermitteln die Platzwechselvorgänge von Elektronen und Cu^{+}-Ionen.

5. Es werden Anlaufversuche von Kupfer in Jod bei 200° C mitgeteilt. Die Anlaufgeschwindigkeit lässt sich theoretisch berechnen, wenn eine Wanderung von Cu^{+}-Ionen + Elektronen in Richtung Metall → Jodphase angenommen wird.

Jena, Physikal.-chem. Abteilung des Chemischen Laboratoriums d. Universität.

Studien über den Zerfall von Stickoxydul.

Von

M. Volmer und H. Briske.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 12. 33.)

Bisher ist es noch nicht gelungen, die Kinetik des vollständigen Zerfalls eines Gases wiederzugeben, d. h. dem Einfluss der Zersetzungsprodukte auf den Ablauf der monomolekularen Reaktion Rechnung zu tragen. Diese Aufgabe wird in der nachstehenden Arbeit für den N_2O-Zerfall durchgeführt. Anschliessend wird eine Neuberechnung der Stossausbeute mitgeteilt, die eine früher bemerkte Schwierigkeit beseitigt.

I. Berechnung des vollständigen N_2O-Zerfalls.

Die Beziehung:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{Ac^2}{\tau \cdot Dc + 1} \tag{1}$$

gilt streng nur im ersten Augenblick des Zerfalls, da später die Zerfallsprodukte selbst die Reaktion beeinflussen. Die hierbei entstehenden Gase (O_2 und N_2) kann man nach der Formel von NAGASAKO[1])

$$Ac^2 + A_1 c_1 c + \cdots A_n c_n c = \frac{c'}{\tau} + Dcc' + D_1 c_1 c' + \cdots D_n c_n c' \tag{2}$$

als Fremdgase behandeln. Für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{Ac(c + \varkappa_1 c_1 + \cdots \varkappa_n c_n)}{1 + \tau D(c + \varkappa_1 c_1 + \cdots \varkappa_n c_n)}, \tag{3}$$

worin $\varkappa_1 = \frac{A_1}{A}$ die relative Aktivierungsstosswahrscheinlichkeit des Sauerstoffs (für gleichen Druck und gleiche Temperatur, bezogen auf Stickoxydul = 1) und $\varkappa_2 = \frac{A_2}{A}$ die des Stickstoffs bedeutet. Die Zahlenwerte dieser Grössen sind aus den Messungen von NAGASAKO bekannt (für O_2 ist $\varkappa_1 = 0{\cdot}21$; für N_2 ist $\varkappa_2 = 0{\cdot}26$). Da die entstehenden Gase beim Zerfall dauernd in einem konstanten Verhältnis (2:1) gebildet werden, so kann ich zur einfacheren Integrierung der Gleichung (3) mit einem Gasgemisch rechnen. Der $\varkappa$-Durchschnittswert ist:

[1]) NAGASAKO, Z. physikal. Ch. (B) 11, 420. 1931.

$(0{\cdot}21 + 2 \cdot 0{\cdot}26):3 = 0{\cdot}25$. Die Konzentration des Gasgemisches (c_1, c_2) zur Zeit t ist $= (c_0 - c_t)^3/_2$, wobei c_0 die Anfangskonzentration des N_2O und c_t die N_2O-Konzentration zur Zeit t ist. Man erhält dann

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{A\,c_t[c_t + 0{\cdot}25\,(c_0 - c_t)^3/_2]}{1 + \tau D[c_t + 0{\cdot}25\,(c_0 - c_t)^3/_2]}. \qquad (3\,a)$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man:

$$t_2 - t_1 = \left(\frac{8}{3\,A\,c_0} + \frac{1}{k_\infty}\right) \ln\frac{c_{t_1}}{c_{t_2}} - \frac{8}{3\,A\,c_0} \ln\left(\frac{c_{t_1} + {}^3/_5\,c_0}{c_{t_2} + {}^3/_5\,c_0}\right) \qquad (4)$$

$$k_\infty = \frac{A}{D\tau}.$$

Nennt man die Konstanten: $\left(\frac{8}{3Ac_0} + \frac{1}{k_\infty}\right) = G$ und $\frac{8}{3\,A\,c_0} = H$, so geht Gleichung (4) über in:

$$t_2 - t_1 = G \cdot \ln\frac{c_{t_1}}{c_{t_2}} - H \cdot \ln\left(\frac{c_{t_1} + {}^3/_5\,c_0}{c_{t_2} + {}^3/_5\,c_0}\right). \qquad (4\,a)$$

Durch Integration des einfachen Ansatzes (1) — ohne Berücksichtigung von Fremdgasen (Zerfallsprodukten) — gelangt man zu:

$$t_2 - t_1 = -\frac{1}{A\,c_1} + \frac{1}{k_\infty} \ln\frac{c_1}{c_2}. \qquad (5)$$

Die Konstanten G und H in Gleichung (4) kann man entweder erhalten durch Einsetzen zweier Messwerte in diese Gleichung und algebraische Rechnung oder aber auch schon aus einem Experimentalwert — den man einem Versuch entnimmt, bei dem der Zerfall erst wenige Prozente beträgt, so dass die Zersetzungsprodukte ohne merklichen Einfluss sind — wenn man mit Hilfe dieses Wertes den Wert für A aus der Gleichung (5) berechnet und ausserdem der k_∞-Wert bekannt ist.

Prüfung der Theorie am Experiment.

Im folgenden wird die Gleichung (4) an einigen Messungen von Hinshelwood[1]), Volmer-Kummerow[2]) und einer eigenen Messung (bei niederem Druck) geprüft. Bei den genannten Experimenten wurde — im Gegensatz zu den Messungen von Froehlich[3]) — jeweils während eines Versuches die Totaldruckzunahme in bestimmten Zeitabständen manometrisch verfolgt, bis eine nahezu 100%ige Zersetzung erreicht war.

Um zu zeigen, zu welchen Unstimmigkeiten man gelangt, wenn man die entstehenden Zersetzungsgase vernachlässigt, sind in den

1) Hinshelwood, Pr. Roy. Soc. (A) **106**, 284. 1924. 2) Volmer-Kummerow, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 141. 1930. 3) Froehlich, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 85. 1932.

folgenden Tabellen auch die nach dem einfachen Ansatz (1 und 5) errechneten Werte mit den Versuchsergebnissen verglichen. Man sieht, dass Formel (4) gut erfüllt ist, dagegen Formel (5) — wie zu erwarten — gänzlich unbrauchbar ist.

Die folgende Tabelle und Fig. 1 beziehen sich auf Messungen von Kummerow an reinem N_2O bei 640° (665°) C. $\frac{1}{k_\infty} = 19{\cdot}5$. $G = 92{\cdot}4$. $H = 72{\cdot}9$.

Tabelle 1.

t	$t_{\text{Min.}}$	20° C. p_{N_2O} mm Hg	$t_x - t_y$	Δt_{beob}	$\Delta t_{\text{ber (4)}}$	$\Delta t_{\text{ber (5)}}$ $\bar{A} = 2{\cdot}05 \cdot 10^{-20}$	$\Delta t_{\text{ber (5)}}$ $A = 1{\cdot}00 \cdot 10^{-20}$
1	0	100	—	—	—	—	—
2	10	83	2—1	10	9·0	6·9	10·1
3	20	69	3—2	10	9·2	7·3	10·8
4	40	50	4—3	20	18·4	14·4	23·1
5	60	35	5—4	20	22	19·9	33·0
6	120	14	6—5	60	61	82·1	147·8

In der Spalte 7 der Tabelle 1 ist mit einem Mittelwert von A gerechnet worden, der sich aus den Werten t_6—t_5 und t_2—t_1 ergibt. Es sollte hierdurch vermieden werden, dass etwaige Versuchsfehler, die einem aus einer einzigen Messung berechneten A-Wert anhaften können, das Ergebnis beeinflussen. Man sieht, dass trotzdem die so ohne Zersetzungsprodukte errechneten Resultate von den beobachteten Werten weit abweichen. Rechnet man mit einem A-Wert, den man aus t_2—t_1 erhält — wo die Zerfallsprodukte also noch keine Rolle spielen — so geben die errechneten Werte einen Reaktionsablauf wieder, der eintreten müsste, wenn man in jedem Augenblick die entstandenen Zersetzungsgase entfernen würde (Tabelle 1, Spalte 8). Dieser Fall ist verwirklicht in den Versuchsreihen von Froehlich[1]) (für reines N_2O).

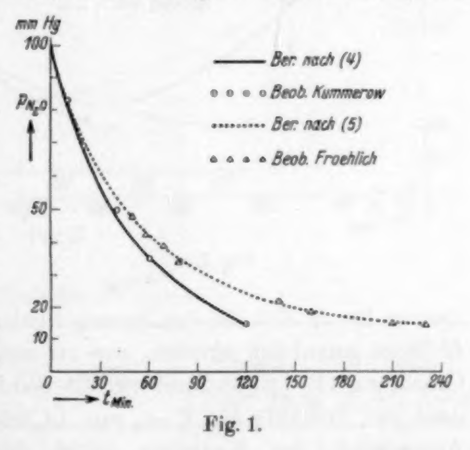


Fig. 1.

1) Froehlich, loc. cit.

Bei diesen Experimenten wurde für jede Konzentration (Druck) eine neue Füllung der Apparatur mit reinem N_2O vorgenommen und die Zersetzung nur bis etwa 10% getrieben, so dass die Zersetzungsgase noch keine Rolle spielen. Die von FROEHLICH erhaltenen Werte habe ich in Fig. 1 eingetragen und man sieht, dass die Punkte — wie erwartet — mit der nach Gleichung (5) errechneten Kurve zusammenfallen.

Berechnet man die Konstante H aus zwei Werten nach Formel (4), so erhält man 72·9. Rechnet man dagegen zuerst nach Formel (5) den Wert für A aus und setzt $H = \frac{8}{3 A c_0}$, so folgt für $H = 78·7$, was als genügende Übereinstimmung angesehen werden kann.

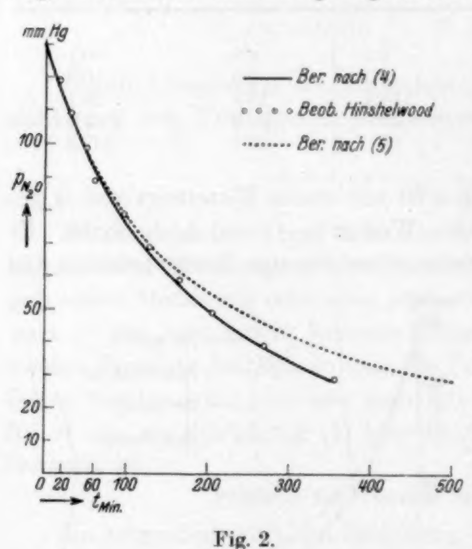


Fig. 2.

In der folgenden Tabelle und Fig. 2 werden die Messungen von HINSHELWOOD ausgewertet. Da die einzelnen Messpunkte ziemlich stark streuen, so wurden sie zunächst durch graphische Interpolation korrigiert. Die Temperatur war 757° C. $\frac{1}{k_\infty} = 10$; $H = 400$; $G = 410$.

Die Konstante $H = 400$ ist wie für Tabelle 1 aus zwei Werten nach der Formel (4) berechnet. Benutzt man den Wert $t_2 - t_1$ und rechnet mit der Gleichung (5), so erhält man für A $5·9 \cdot 10^{-21}$ und daraus für H 373. In der letzten Spalte der Tabelle 2 ist mit diesem H-Wert gerechnet worden, um zu zeigen, dass auch durch ihn die Gleichung (4) hinreichend erfüllt wird. Wenn man berücksichtigt, dass die Zeitdifferenz $t_2 - t_1$ nur 14 Sekunden beträgt und im ersten Augenblick der Reaktion leicht Messungenauigkeiten auftreten, so ist der H-Wert von 373 nicht verwunderlich. Zu einem weit günstigeren Ergebnis gelangt man bei Auswertung des Messpaares $t_3 - t_2$. Hier erhält man für A $5·66 \cdot 10^{-21}$ und daraus für H den Wert 392.

Tabelle 2.

t	750° C. p_{N_2O} mm Hg	t_{beob} Sek.	$t_{interpol}$	$t_y - t_x$	Δt_{beob}	$\Delta t_{ber\,(4)}$	$\Delta t_{ber\,(5)}$ $\bar{A} = 8·6 \cdot 10^{-21}$	$\Delta t_{ber\,(5)}$ $A = 5·9 \cdot 10^{-21}$	$\Delta t_{ber\,(4)}$ $H = 373$
1	129	0	0	—	—	—	—	—	—
2	119	15	14	2—1	14	13·1	9·0	14·3	12·0
3	109	31	29	3—2	15	15·0	10·4	14·9	14·2
4	99	50	46	4—3	17	18·6	12·9	17·0	16·2
5	89	61	66	5—4	20	20·5	15·1	22·1	18·9
6	79	98	90	6—5	24	24·2	18·7	26·2	22·4
7	69	127	119	7—6	29	28·9	23·9	34·4	26·3
8	59	165	155	8—7	36	35·8	32·5	47·5	33·7
9	49	209	201	9—8	46	46·2	45·0	64·0	42·8
10	39	270	262	10—9	61	60·6	67·3	96·3	56·5
11	29	357	349	11—10	87	86·2	113·0	164·0	80·5

In der Tabelle und Fig. 3 ist eine eigene Messung bei tiefen Drucken wiedergegeben. Die Temperatur war 700° C. Die Konstanten wurden aus Gleichung (4) zu $H = 241·0$ und $G = 250·8$ bestimmt. $\frac{1}{k_\infty} = 9·8$.

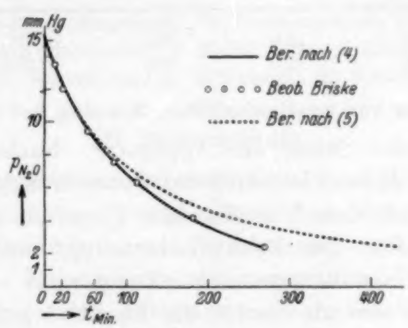


Fig. 3.

Tabelle 3.

t	700° C. p_{N_2O} mm Hg	t_{beob} Min.	p_{korr}	$t_y - t_x$	Δt_{beob}	$\Delta t_{ber\,(4)}$	$\Delta t_{ber\,(5)}$ $\bar{A} = 12·7 \cdot 10^{-20}$	$\Delta t_{ber\,(5)}$ $A = 7·75 \cdot 10^{-20}$
1	15·2	0	14·90	—	—	—	—	—
2	13·6	10	13·50	2—1	10	11·0	6·6	10·0
3	12·0	20	12·00	3—1	20	22·9	14·1	22·4
4	9·4	50	9·35	4—3	30	30·0	21·1	33·4
5	7·6	80	7·55	5—3	60	58·0	43·6	68·5
6	6·3	110	6·25	6—5	30	27·7	23·8	37·8
7	4·2	180	4·12	7—6	70	67·7	69·8	112·1
8	2·4	270	2·55	8—7	90	89·3	123·7	195·0

Berechnet man aus dem Wert $t_2 - t_1$ mit Hilfe der Gleichung (5) A, so findet man $7{\cdot}75 \cdot 10^{-20}$ und daraus H zu 234 in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus Gleichung (4) gewonnenen Wert (241).

Da es nicht ganz sicher war, ob nicht bei einem Druck von etwa 10 mm Hg — bei dem der letztbeschriebene Versuch ausgeführt wurde — schon die Wandreaktion eine nicht mehr zu vernachlässigende Rolle spielt, so wurde mit Hilfe einer weiteren Messung — bei gleichem Druck und 665° C — die Aktivierungswärme bestimmt und zu etwa 57 000 cal gefunden. Daraus geht hervor, dass bei dem fraglichen Druck noch keine merkliche Katalyse an der Wand stattfindet und die Messung zur Prüfung der Gleichung (4) verwendet werden darf. Die Messwerte sind in der Tabelle 4 wiedergegeben. Die Drucke beziehen sich auf die Versuchstemperaturen.

Tabelle 4. (Reines N_2O).

Δt_{Min}	p_{N_2O} (mm Hg) Anfang	Ende	T abs.	K	
20	14·6	13·6	938	0·00357	Daraus:
20	14·9	12·0	955	0·01081	$E = 57\,500$ cal.

Versuchsanordnung zur kontinuierlichen Messung bei niederen Drucken.

Fig. 4 zeigt eine Skizze der Apparatur. Nachdem die gesamte Apparatur hochevakuiert ist, wird die Quarzbirne (etwa 45 cm³) mit gereinigtem N_2O aus dem Vorratsgefäss V_0 gefüllt und der Kapillarhahn H_1 geschlossen. Die Reaktionsbirne (Q) wird durch schnelles Heben eines zuvor auf die gewünschte Temperatur — die Temperatur muss etwas höher sein als die für die Reaktion geforderte, da beim Eintauchen der Quarzbirne naturgemäss eine Abkühlung des Bades eintritt — gebrachten Bleibades erhitzt und die Totaldruckzunahme in bestimmten Zeitabständen am MacLeod-Manometer abgelesen. Da sich das Manometer dauernd auf Zimmertemperatur befindet, so muss eine Druckkorrektur angebracht werden. Das Bleibad wurde elektrisch geheizt und durch eine mechanische Rührvorrichtung für Konstanthaltung der Temperatur während des Versuches gesorgt. Die Temperaturmessung geschah mit einem Pt/Pt-Rh-Thermoelement.

Die Quarzbirne ist durch einen Kapillarschliff (*Sch*), der mit Siegellack gedichtet wird, mit der Glasapparatur verbunden. Um ein Schmelzen des Siegellacks zu verhindern, wird unterhalb des Schliffes durch eine Bleischlange (W) mit Wasser gekühlt.

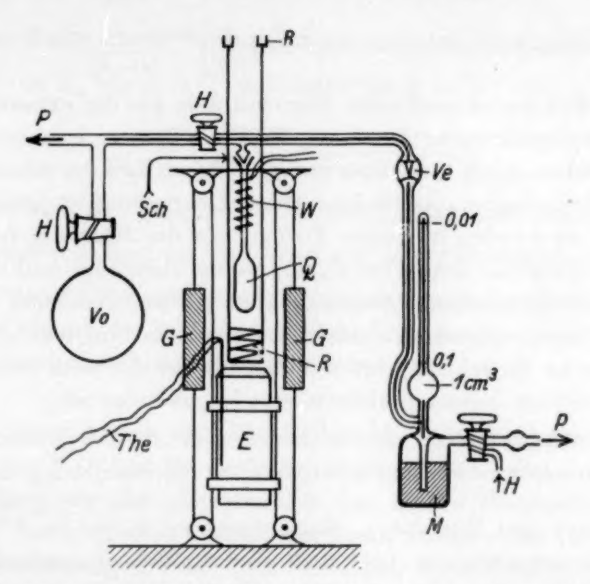


Fig. 4. *P* Pumpe, *Ve* Rückschlagventil, *Th* Thermoelement, *Q* Quarzbirne, V_0 Vorratsgefäss, *M* MacLeod-Manometer, *E* Elektr. Ofen, *H* Hähne, *G* Gegengewichte, *W* Wasserkühlung, *R* Rührer, *Sch* Schliff.

II. Stossausbeute.

In den vorhergehenden Arbeiten über den N_2O-Zerfall wurde die N_2O-Reaktion als ein geeignetes Objekt zur Ermittlung der Übertragungswahrscheinlichkeit von Translationsenergie in Schwingungsenergie gefunden. Experimente mit zugesetzten Fremdgasen liefern zunächst nur die relativen Aktivierungswahrscheinlichkeiten, bezogen auf die Aktivierung bei gegenseitigen N_2O-Stössen. Den diesbezüglichen Angaben in den Arbeiten[1][2]) ist nichts hinzuzufügen. Dagegen bedarf die Berechnung der absoluten Stossausbeuten einer Revision und ist — wie ausdrücklich betont werden muss, nicht ohne bestimmte Annahmen über die Zahl der Freiheitsgrade und den Wirkungsquerschnitt der aktiven Molekel möglich.

Unter der Annahme, dass das N_2O-Molekül drei voneinander unabhängige Schwingungen ausführen kann und der Querschnitt der gewöhnliche gaskinetische Querschnitt ist, wurde die maximal mögliche Anzahl der Aktivstösse nach der Formel:

---

[1]) Froehlich, loc. cit. [2]) Volmer u. Bogdan, Z. physikal. Ch. (B) **21**, H. 4.

$$Z = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot n^2 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{E}{RT}\right)^{s-1} \frac{1}{(s-1)!}$$

berechnet und der so ermittelte Wert mit dem aus der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten beim Halbwertsdruck errechneten verglichen. Dabei ergab sich, dass nur der $^1/_{190}$ste Teil der maximal möglichen Aktivierungen stattfindet. Diese Überlegung ist jedoch fehlerhaft, denn es wurden in obiger Formel alle die Molekeln mitgezählt, deren Energieinhalt den Wert E_0 nur wenig übersteigt und die infolge ihrer langen Lebensdauer tatsächlich nichts zur Reaktion beitragen und es ist leicht einzusehen, dass die obige, bei bimolekularen Reaktionen übliche Berechnungsart nur zulässig ist in einem Druckgebiet, wo die Reaktion bereits praktisch rein bimolekular ist.

Der einfachste Weg, um die Grössenordnung der absoluten Stossausbeute in unserem Fall zu bestimmen, ist die Benutzung der Theorie von Polanyi und Wigner[1]). Nach dieser ist $k_\infty = \nu \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}$, wobei ν von der Grössenordnung 10^{14} und $E_0 = 52500$ cal anzunehmen ist. Für $T = 938°$ ergibt sich $k_\infty = 57{\cdot}6$, während der experimentelle Wert $k_\infty = 0{\cdot}1163$ ist. Die experimentelle Zerfallskonstante ist also 500 mal kleiner als der theoretische Wert. Dieser Faktor kann eindeutig nur von einer Zerfallshemmung im Sinne von Herzberg[2]), keinesfalls aber von einer Aktivierungsverzögerung herrühren.

Berechnet man die Lebensdauer eines N_2O-Moleküls, welches den Mittelwert der Aktivierungsenergie — ($E = E_0 + skT$) — der bei hohen Drucken zerfallenden Moleküle besitzt, so ergibt sich $\tau = \frac{1}{\nu}\left(\frac{E_0 + skT}{skT}\right)^{s-1}$. Diesen Wert kann man in die Gleichung $k_c = \frac{k_\infty}{1 + \frac{1}{c D \cdot \tau \cdot \alpha_1}}$ einsetzen, wobei $\alpha_1 (= \alpha \cdot \sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot \bar{\mu})$ die Stosszahl bedeutet, die im Mittel eine aktive N_2O-Molekel überlebt, bis sie desaktiviert wird. Der Vergleich mit dem Experiment liefert den α-Wert, d. h. die Desaktivierungs- und damit auch die ebenso grosse Aktivierungswahrscheinlichkeit pro Stoss.

Streng genommen müsste man die Abhängigkeit des $\bar{\tau}$- und des $\bar{E}$-Wertes von der Konzentration berücksichtigen, was aber eine sehr mühselige Aufgabe ist. Die Grössenordnung erhält man dagegen in

---

1) Polanyi und Wigner, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 442. 1928. 2) Herzberg, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 68. 1932.

bequemer Weise durch Vernachlässigung dieser Abhängigkeit für das Intervall von k_∞ bis $k_c = \frac{k_\infty}{2}$ und setzt für $k_c = \frac{k_\infty}{2}$; $\tau = \frac{1}{cD}$ oder

$$\frac{1}{\nu}\left(\frac{E + 3RT}{3RT}\right)^2 = \frac{1}{c \cdot \alpha \cdot \sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot \bar{\mu}}.$$

Führt man den gaskinetischen Durchmesser und den aus den bei $\frac{k_\infty}{2}$ experimentell bestimmten c-Wert ein, so ergibt dies, dass $\alpha \sim 1$ ist. Das Resultat dürfte grössenordnungsmässig zuverlässig sein und eine früher auf Grund der fehlerhaften Berechnungsweise angedeutete Erklärungsschwierigkeit der Reaktion beheben.

Mit dieser Arbeit wird die Reihe der Untersuchungen über die Kinetik des N_2O-Zerfalls vorläufig abgeschlossen. Bei der Gelegenheit möchten wir der „Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A. G. München" noch unseren besonderen Dank aussprechen für die grosszügige Überlassung der bei den Versuchen verwendeten Edelgase.

Über die photochemische Umwandlung des trans-Stilbens.

Von

A. Smakula.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 12. 33.)

Es wird in der Arbeit gezeigt, dass zur photochemischen Umwandlung des trans-Stilbens in cis-Stilben nur die Elektronenanregung der Äthylenbindung ($C=C$) erforderlich ist. Bei den Wellenlängen, die zu Schwingungsanregungen führen, sinkt die Quantenausbeute um 30 %. Durch die Einstrahlung in die Absorptionsbanden, die anderen Bindungen angehören, kann auch die Umwandlung hervorgerufen werden, jedoch nur mit 40 % Quantenausbeute.

Eine der einfachen photochemischen Reaktionen ist die trans-cis-Umwandlung mancher organischer Verbindungen. Dabei kann der Vorgang von trans zu cis oder umgekehrt verlaufen. Über den Mechanismus dieser photochemischen Umwandlung wird angenommen, dass durch die Lichtabsorption eine Bindung der $C=C$-Doppelbindung aufgehoben und dadurch die freie Drehbarkeit ermöglicht wird[1]). Diese Annahme ist zwar sehr naheliegend, aber experimentell nicht bewiesen. Insbesondere ist nicht klar, wie man sich die Aufhebung der einen Bindung vorstellen soll.

In dieser Arbeit soll der Mechanismus der trans-cis-Umwandlung am trans-Stilben näher untersucht werden. Durch Ultraviolettabsorption geht nach STÖRMER[2]) trans-Stilben in cis-Stilben über.

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ H-C-C_6H_5 \\ \text{trans-Stilben} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ H-C-C_6H_5 \\ \text{cis-Stilben.} \end{matrix}$$

Beide Stilbene besitzen im ultravioletten Gebiet je drei Absorptionsbanden[3]), die für die Hexanlösung in der Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Tabelle 1. Lage der Absorptionsbanden des trans- und cis-Stilbens in Hexan.

trans-Stilben	295 mμ	226 mμ	200 mμ
cis-Stilben	280 mμ	222 mμ	200 mμ

[1]) K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Grundlagen der Photochemie, 1933.
[2]) R. STÖRMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4865. 1909.
[3]) A. SMAKULA und A. WASSERMANN, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 353. 1931.

Bei der genaueren Untersuchung hat sich ergeben, dass diese Banden auch in Lösung nicht einheitlich, sondern in mehrere Teilbanden aufgespalten sind, wie es aus der Fig. 1 für die langwellige Bande ersichtlich ist. Da die Aufspaltung bei Stilben nur sehr schwach ist, kann man die Abstände der Einzelbanden nicht genau bestimmen. Bei höheren Diphenylpolyenen ist die Aufspaltung sehr scharf und es ergibt sich der Abstand zu rund 1500 cm^{-1}. Dieser Abstand ist unabhängig von der Zahl der Doppelbindungen, gilt also auch für Stilben. Ungefähr dieselbe Wellenzahl — 1600 cm^{-1} — findet sich im RAMAN-Spektrum aller Verbindungen, die eine oder mehrere $C=C$-Bindungen

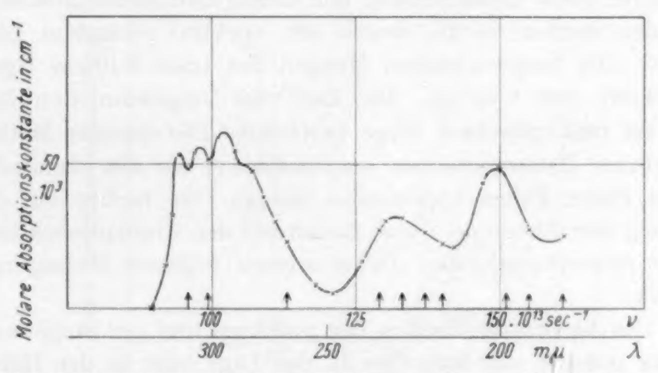


Fig. 1. Absorptionsspektrum des trans-Stilbens in Hexan. Die Pfeile deuten die Stellen an, in denen bestrahlt wurde.

enthalten[1]). Dieser Befund spricht neben anderen, die hier nicht erwähnt werden sollen, dafür, dass die Absorption des trans-Stilbens bei 295 mμ durch die Elektronen verursacht wird, die an der Äthylenbindung beteiligt sind, und zwar handelt es sich hier um das Schwingungsspektrum (1500 cm^{-1}) im angeregten Elektronenzustand[2]).

Für die Aufklärung der trans-cis-Umwandlung war es wichtig, festzustellen, ob zur Umwandlung schon die Elektronenanregung genügt, oder ob erst durch die Schwingungsanregungen die Doppelbindung gelockert bzw. aufgehoben werden muss. Zu diesem Zweck wurde die Quantenausbeute (Zahl der umgewandelten Moleküle: Zahl

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH, SMEKAL-RAMAN-Effekt, Berlin 1931. [2]) Durch die Untersuchung bei tiefer Temperatur hat G. SEITZ festgestellt, dass die Schwingung 1500 cm^{-1} sich aus zwei Schwingungen (1570 und 1230 cm^{-1}) zusammensetzt. Näheres darüber erscheint in seiner Dissertation.

der absorbierten Lichtquanten) für verschiedene Wellenlängen bestimmt.

Bei der Bestimmung der Quantenausbeute wird 1. die Zahl der absorbierten Lichtquanten und 2. die Zahl der umgewandelten Moleküle gemessen. Um chemisch fassbare Mengen (einige Milligramm) bei der photochemischen Umwandlung zu erhalten, werden normalerweise aus dem Spektrum der *Hg*-Lampe, die für solche Untersuchungen hauptsächlich in Frage kommt, die gewünschten Wellenlängengebiete ausgefiltert. Die spektrale Zerlegung mit Hilfe eines Spektralapparates kommt nicht in Frage, weil die Intensität viel zu schwach ist.

Da für diese Untersuchung nur streng monochromatisches Licht verwendet werden durfte, wurde mit spektral zerlegtem Licht gearbeitet. Die umgewandelten Mengen des trans-Stilbens lagen zwischen 0·001 und 0·01 mg. Die Zahl der umgewandelten Moleküle wurde auf rein optischem Wege bestimmt. Die optische Methode ist um mehrere Zehnerpotenzen empfindlicher, als die chemische und kann in vielen Fällen angewendet werden. Sie beruht auf der Bestimmung der Abnahme (bzw. Zunahme) der Absorptionskonstanten in einer Absorptionsbande. Dabei müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Absorptionsbanden der primären und der umgewandelten Substanz müssen sich entweder in der Lage oder in der Höhe oder in beiden unterscheiden.

2. In dem zur Umwandlung benutzten Konzentrationsbereich muss das Beersche Gesetz gelten.

3. Falls sich die Absorptionsspektra überlagern, muss sich die Absorptionsbande der Mischung einfach aus den Absorptionsbanden der beiden Komponenten zusammensetzen.

Die erste Bedingung ist für Stilbene erfüllt. Die Absorptionsbande des trans-Stilbens liegt zwar nur um 15 mμ langwelliger als die von cis-Stilben, ist aber 2·6 mal höher. Ob die anderen Bedingungen zutreffen, musste geprüft werden.

Tabelle 2.

Prüfung des Beerschen Gesetzes für trans-Stilben.

Konzentration in Mol/Liter	Molare Absorptionskonstante in cm^{-1}
$2·32 \cdot 10^{-4}$	$60 \cdot 10^3$
$1·66 \cdot 10^{-4}$	$61 \cdot 10^3$
$0·464 \cdot 10^{-4}$	$60 \cdot 10^3$
$0·093 \cdot 10^{-4}$	$59 \cdot 10^3$

Zur Prüfung des BEERschen Gesetzes wurden die Absorptionskonstanten bei der Wellenlänge 296 mμ für vier verschiedene Konzentrationen bestimmt. Das Resultat sehen wir in Tabelle 2.

Im untersuchten Konzentrationsbereich stimmen die einzelnen Werte innerhalb der Messgenauigkeit überein.

Da die langwelligen Absorptionsbanden des trans- und cis-Stilbens sich stark überlagern, wurde geprüft, ob bei der Mischung beider Stilbene sich die Absorptionsbanden beeinflussen. Zu diesem Zwecke wurde eine $2{\cdot}82 \cdot 10^{-4}$ mol. Hexanlösung des trans-Stilbens und eine ebensolche des cis-Stilbens hergestellt und die Absorption beider

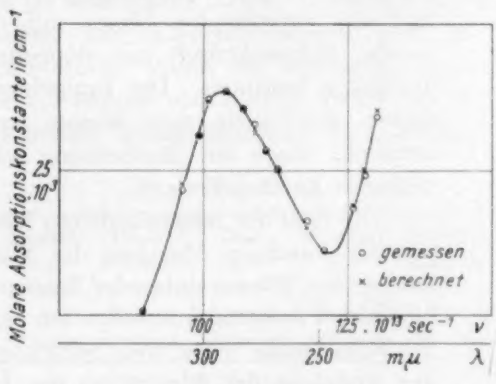


Fig. 2.
Absorptionsspektrum des Gemisches (1:1) des trans-Stilbens und des cis-Stilbens.

Lösungen gemessen. Dann wurde eine Mischung 1:1 gemacht und die Absorption dieser Mischung bestimmt. In der Fig. 2 sind einmal die an der Mischung gemessenen Punkte eingetragen, das andere Mal aus den beiden ersten Messungen die für die Mischung 1:1 berechneten Werte. Beide Punktreihen fallen gut zusammen.

Nach diesen Vorversuchen wurde die Umwandlung des trans-Stilbens untersucht. Es wurde 2·196 mg trans-Stilben mit einer Mikrowaage abgewogen und in 50 cm³-Kölbchen in Hexan, das über Natrium stand, aufgelöst. Um die restlichen Spuren von Sauerstoff zu entfernen, wurde das Kölbchen bis zum Sieden des Hexans erwärmt, dann auf Zimmertemperatur abgekühlt und bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden etwa 2 cm³ in eine Quarzküvette mit Doppelschliff (siehe Fig. 3) eingegossen. Die über dem unteren Schliff stehende Lösung verhindert das Eindringen des Sauer-

stoffes in den unteren Raum. Diese Küvettenform hat sich auch bei den anderen Untersuchungen sehr bewährt[1]).

Das Volumen der Küvette bis zum unteren Schliff wurde durch Auswiegen des Quecksilbers genau bestimmt. Es betrug 0·527 cm³. Es befinden sich demnach in der Küvette bis zum unteren Schliff 0·0231 mg des trans-Stilbens. Das sind

$$N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23} \cdot 2{\cdot}44 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-3} \cdot 0{\cdot}527 = \mathbf{7{\cdot}8 \cdot 10^{16}}$$

Moleküle des trans-Stilbens. Nur dieser Teil der Lösung wurde der photochemischen Umwandlung unterworfen. Vor der Bestrahlung wurde immer die Durchlässigkeit der Linie 296 $m\mu$ und der betreffenden Linie, mit der bestrahlt wurde, lichtelektrisch mit doppelter spektraler Zerlegung bestimmt. Der Doppelmonochromator diente gleichzeitig zum Messen und zum Bestrahlen. Auch zur Bestrahlung wurde doppelt zerlegtes Licht gebraucht.



Fig. 3, Doppelschliffküvette aus Quarz ½ der natürlichen Grösse. *a* der untere Schliff, *b* der obere Schliff.

Die Zahl der umgewandelten Moleküle wurde aus der jeweiligen Abnahme der Absorptionskonstanten bei 296 $m\mu$ unter der Zugrundelegung der bekannten Ausgangskonzentration berechnet. Bei der Berechnung muss man berücksichtigen, dass der Abnahme der Absorption des trans-Stilbens sich eine Zunahme der Absorption des entstandenen cis-Stilbens überlagert. Da das Absorptionsverhältnis der beiden Stilbene bekannt ist, lässt sich die Abnahme der Absorption für trans-Stilben allein leicht berechnen.

Die Energie wurde mit der Thermosäule gemessen, die mit der Hefner-Lampe absolut geeicht wurde

(1 Skalenteil = 2·86 erg/sec = 6·84 · 10^{-8} cal/sec).

Da nicht das ganze eingestrahlte Licht absorbiert wurde, wurde immer vor und nach der Bestrahlung der absorbierte Teil bestimmt und daraus das Mittel genommen. Der von dem gebildeten cis-Stilben absorbierte Anteil wurde abgezogen.

Die Umwandlung des trans-Stilbens wurde zuerst mit den *Hg*-Linien 313 $m\mu$, 302 $m\mu$ und 265 $m\mu$ vorgenommen. Um einen Anhalts-

---

1) A. Smakula, Nachr. Götting. Ges. **1928**, 1.

punkt für die gemessenen Grössen zu geben, sind die zur Berechnung benutzten Zahlen in der Tabelle 3 zusammengestellt. Man sieht folgendes:

1. Die Umwandlung des trans-Stilbens in cis-Stilben verläuft bei der Einstrahlung in die Absorptionsbande der Äthylenbindung mit der Quantenausbeute 1.

2. Die Quantenausbeute bei 302 mμ und 265 mμ ist kleiner als bei **313 mμ**.

Dies kann zweierlei Gründe haben. Einmal kann die trans-cis-Umwandlung durch die Schwingungsanregungen gestört werden. Der andere Grund ist sekundärer Natur. Trans-Stilben fluoresciert stark beim Bestrahlen. Die Absorptionsbande und die Emissionsbande überlagern sich stark. Wenn die Fluorescenzausbeute bei 313 mμ stärker ist als bei 302 mμ und 265 mμ, kann das absorbierte Fluorescenzlicht eine höhere Quantenausbeute vortäuschen.

Tabelle 3.

Eingestrahlte Wellenlänge in mμ	Ihre Intensität in Skl.	Bestrahlungsdauer in Minuten	Der im Mittel absorbierte Teil in Prozent	Zahl der absorbierten Quanten	Abnahme des $\log \frac{J_0}{J}$ bei 296 mμ	Abnahme umgerechnet auf trans-Stilben allein	Zahl der umgewandelten Moleküle	Quantenausbeute
313	44	60	52	3·77·10^{16}	0·229	0·310	3·86·10^{16}	1·02
313	44	10	63	0·76·10^{16}	0·046	0·062	0·77·10^{16}	1·01
313	83	20	52	2·28·10^{16}	0·132	0·179	2·22·10^{16}	0·97
313	83	20	35	1·60·10^{16}	0·096	0·133	1·65·10^{16}	1·03
313	81	20	55	2·36·10^{16}	0·136	0·184	2·29·10^{16}	0·97
313	81	20	35	1·50·10^{16}	0·096	0·130	1·62·10^{16}	1·08
302	58	10	72	1·10·10^{16}	0·056	0·070	0·94·10^{16}	0·85
302	45	10	70	0·81·10^{16}	0·030	0·041	0·51·10^{16}	0·63
302	45	20	64	1·48·10^{16}	0·060	0·081	1·01·10^{16}	0·68
302	45	20	58	1·23·10^{16}	0·043	0·058	0·72·10^{16}	0·59
302	45	40	46	2·13·10^{16}	0·096	0·130	1·61·10^{16}	0·76
302	45	30	37	1·28·10^{16}	0·060	0·081	1·01·10^{16}	0·79
302	45	30	30	1·04·10^{16}	0·042	0·057	0·71·10^{16}	0·68
302	45	120	17	2·36·10^{16}	0·090	0·122	1·52·10^{16}	0·64
302	64	10	70	1·18·10^{16}	0·056	0·076	0·94·10^{16}	0·80
302	64	10	60	1·01·10^{16}	0·050	0·068	0·84·10^{16}	0·83
302	48	40	68	3·45·10^{16}	0·160	0·217	2·70·10^{16}	0·78
302	48	40	57	2·90·10^{16}	0·128	0·173	2·16·10^{16}	0·75
265	26	80	40	2·23·10^{16}	0·097	0·131	1·63·10^{16}	0·73
265	26	90	24	1·44·10^{16}	0·053	0·072	0·90·10^{16}	0·63
265	33	202	29	4·51·10^{16}	0·191	0·259	3·22·10^{16}	0·71
265	33	155	13	1·54·10^{16}	0·066	0·089	1·10·10^{16}	0·71
265	33	145	7	0·77·10^{16}	0·035	0·047	0·58·10^{16}	0·75
265	33	41	38	1·18·10^{16}	0·056	0·076	0·95·10^{16}	0·81
265	33	60	27	1·23·10^{16}	0·059	0·080	0·98·10^{16}	0·80

Wahrscheinlicher ist, dass die Quantenausbeute nach kurzen Wellen wirklich abnimmt, was auch E. WARBURG[1]) bei der Umwandlung der Maleinsäure ⇄ Fumarsäure festgestellt hat. Allerdings waren hier die Quantenausbeuten um eine Zehnerpotenz kleiner als bei mir.

In jedem Fall zeigt die Quantenausbeute keine Zunahme nach kurzen Wellen. Wir können daraus schliessen, dass zur Umwandlung des trans-Stilbens in cis-Stilben die Elektronenanregung genügt. Man braucht demnach keine wirkliche Aufhebung der einen Bindung der Äthylenbindung. Es genügt schon zu der Umwandlung eine Lockerung der Äthylenbindung durch Elektronenanregung.

Dass bei dem Primärvorgang der cis-trans-Umwandlung nur die Anregung eines Elektrons nötig ist, hat R. KUHN[2]) auf Grund der katalytischen Umwandlung des cis-Stilbens und des Maleinsäuredimethylesters angenommen.

Weiterhin hat sich ergeben, dass die Umwandlung des trans-Stilbens in cis-Stilben 100%ig erfolgt.

Die kurzwelligen Absorptionsbanden (unterhalb 230 mμ) gehören sehr wahrscheinlich den Phenylresten an. Sie zeigen eine andere Struktur als die langwelligen Banden und treten bei den Verbindungen, die Äthylengruppen enthalten, aber keine Phenylreste, nicht auf. Es war interessant, festzustellen, ob durch Einstrahlung in diese Banden auch eine Umwandlung des trans-Stilbens hervorgerufen werden kann.

Da die Quecksilberlampe in diesem Wellenlängengebiet keine nennenswerte Energie besitzt, wurde das Licht der Funkenstrecke benutzt. Die Benutzung der Funkenstrecke hat aber den Nachteil, dass man die Intensität über längere Zeit nicht konstant halten kann. Um grössere Intensitäten zu erhalten, wurde deshalb das Licht nur einmal zerlegt und gleichzeitig mit mehreren Linien eingestrahlt. Es wurden einmal die Linien der Cadmiumfunkenstrecke 232 mμ, 226 mμ, 219 mμ und 214 mμ benutzt. Diese Linien fallen gerade in das Gebiet der Absorptionsbande des trans-Stilbens bei 226 mμ. Das andere Mal wurden die Linien der Aluminiumfunkenstrecke 199 mμ, 193 mμ und 186 mμ benutzt. Diese Linien liegen im Gebiet der Absorptionsbande bei 200 mμ.

In der Tabelle 4 sind die erhaltenen Resultate und in der Tabelle 5 die mittleren Quantenausbeuten zusammengestellt. Die Quanten-

[1]) E. WARBURG, Ber. Berl. Akad. **1919**, 960. [2]) R. KUHN in Handbuch der Stereochemie. Herausgegeben von K. FREUDENBERG, Wien 1933, S. 919.

Tabelle 4.

Eingestrahlte Wellenlänge in mμ	Ihre Intensität in Skl.	Bestrahlungsdauer in Minuten	Der im Mittel absorbierte Teil in Prozent	Zahl der absorbierten Quanten	Abnahme des $\log \frac{J_0}{J}$ bei 296 mμ	Abnahme umgerechnet auf trans-Stilben allein	Zahl der umgewandelten Moleküle	Quantenausbeute
232	102	20	44	1·84 · 10^{16}	0·106	0·144	1·79 · 10^{16}	0·31
226	83	20	52	1·70 · 10^{16}				
219	60	20	48	1·10 · 10^{16}				
214	78	20	39	1·13 · 10^{16}				
232	117	5	47	0·56 · 10^{16}	0·051	0·069	0·86 · 10^{16}	0·48
226	95	5	55	0·52 · 10^{16}				
219	71	5	51	0·35 · 10^{16}				
214	88	5	42	0·35 · 10^{16}				
232	86	20	32	1·12 · 10^{16}	0·064	0·087	1·08 · 10^{16}	0·43
226	65	20	40	1·02 · 10^{16}				
219	48	20	36	0·66 · 10^{16}				
214	67	20	28	0·70 · 10^{16}				
232	116	10	47	1·10 · 10^{16}	0·106	0·144	1·78 · 10^{16}	0·53
226	95	10	50	0·94 · 10^{16}				
219	67	10	49	0·63 · 10^{16}				
214	89	10	41	0·68 · 10^{16}				
199	28	20	65	0·63 · 10^{16}	0·046	0·062	0·77 · 10^{16}	0·31
193	30	20	56	0·56 · 10^{16}				
186	76	20	53	1·30 · 10^{16}				
199	30	20	64	0·67 · 10^{16}	0·056	0·076	0·94 · 10^{16}	0·42
193	33	20	55	0·56 · 10^{16}				
186	60	20	53	1·03 · 10^{16}				

Tabelle 5. Die Quantenausbeute bei der Umwandlung des trans-Stilbens mit verschiedenen Wellenlängen.

Wellenlänge	313 mμ	302 mμ	265 mμ	226 mμ	193 mμ
Quantenausbeute . .	1·01	0·73	0·73	0·41	0·36.

ausbeute in den kurzwelligen Banden ist noch kleiner geworden. Es muss aber betont werden, dass es nicht nachgewiesen wurde, ob durch die Einstrahlung in die kurzwelligen Absorptionsbanden wirklich eine trans-cis-Umwandlung vor sich geht. Im langwelligen Gebiet wurde der Nachweis durch den Vergleich der Absorptionsbanden des auf chemischem Wege erhaltenen cis-Stilbens und des durch die Bestrahlung bis zu 90% umgewandelten geführt. Im kurzwelligen Gebiet war dieser Nachweis nicht möglich, weil für beinahe vollständige Umwandlung viel zu lange Bestrahlungszeiten erforderlich waren. Wenn man annimmt, dass es sich auch bei den kurzwelligen Banden um die Umwandlung von trans- in cis-Stilben handelt, so ist hier die Quantenausbeute viel kleiner.

Die Umwandlung bei der Einstrahlung in die kurzwelligen Banden geht offenbar so vor sich, dass die Energie auf die Äthylenbindung übertragen wird. Ob diese Übertragung im Innern des Moleküls vor sich geht, oder etwa durch Fluorescenz, müsste erst geprüft werden. Dazu braucht man nur festzustellen, ob durch kurzwellige Einstrahlung die trans-Stilbenlösung fluoresciert und falls ja, die Fluorescenzausbeute zu bestimmen. Dazu reichte mir leider die zur Verfügung stehende Zeit nicht aus.

Auf eins soll hier noch hingewiesen werden. Nach KUHN und WINTERSTEIN[1]) fluoresciert trans-Stilben bläulich. Da die Quantenausbeute der Umwandlung 1 ist, wird Fluorescenzlicht während der Umwandlung emittiert. Die absorbierte Energie wird demnach zur Umwandlung nicht verbraucht, sie dient nur dazu, um die Moleküle in den angeregten Zustand zu bringen, durch den die Umwandlung erst ermöglicht wird.

Auch bei der Temperatur der flüssigen Luft (—193°, eingefrorene Hexanlösung) wird durch Bestrahlung trans-Stilben in cis-Stilben umgewandelt.

Bei der Bestrahlung des cis-Stilbens hat sich herausgestellt, dass auch cis-Stilben nicht beständig ist. Es geht aber bei der Bestrahlung nicht in trans-Stilben über, sondern in einen Stoff mit einem Absorptionsmaximum bei 247 mμ. Die Quantenausbeute scheint aber hier viel kleiner zu sein. Darüber wurden nur orientierende Versuche gemacht.

Zusammenfassung.

Es wurde am Beispiel des trans-Stilbens durch die Bestimmung der Quantenausbeuten bei verschiedenen Wellenlängen gezeigt, dass der Primärprozess der photochemischen trans-cis-Umwandlung so vor sich geht, dass durch die Elektronenanregung die Äthylenbindung gelockert und dadurch die Drehung ermöglicht wird.

Herrn Prof. R. KUHN danke ich für die Durchsicht der Arbeit.

[1]) R. KUHN und A. WINTERSTEIN, Helv. chim. Acta 11, 87. 1928.

Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Institut f. med. Forschung, Institut f. Physik.

Der Kettenmechanismus bei der Autoxydation von Aldehyden.

Von

Hans L. J. Bäckström.

(Eingegangen am 24. 1. 34.)

Bei der Autoxydation von Aldehyden besteht der Primärprozess sowohl in der ketonsensibilisierten als auch in der gewöhnlichen photochemischen Reaktion in der Aufspaltung der Carbonyldoppelbindung des lichtabsorbierenden Moleküls, wodurch dieses die Fähigkeit erhält, einem benachbarten Molekül das Aldehydwasserstoffatom zu rauben:

$$RC\overset{H}{\lt}O- + RCHO = RC\overset{H}{\lt}OH + RC\lt_{O.}$$

Die kettenmässige Bildung von Persäure lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass das so gebildete Acylradikal O_2 anlagert, und dass das hierbei entstehende Persäureradikal in analoger Weise eine Aldehydmolekel dehydriert:

$$RC\lt_{O} + O_2 = RC\lt^{O-O-}_{O}\;;\quad RC\lt^{O-O-}_{O} + RC\lt^{H}_{O} = RC\lt^{OOH}_{O} + RC\lt_{O.}$$

Der angenommene Reaktionsmechanismus wird durch Belichtungsversuche bei Abwesenheit von Sauerstoff gestützt.

Der Mechanismus der ketonsensibilisierten Oxydation von Alkoholen wird diskutiert.

In früheren Arbeiten[1]) ist gezeigt worden, dass die Reaktion zwischen molekularem Sauerstoff und einem Aldehyd unter Bildung der entsprechenden Persäure eine Kettenreaktion ist, und zwar muss man annehmen, dass es sich um lange Reaktionsketten handelt, da für die photochemische Reaktion Quantenausbeuten von mehr als 10^4 Moleküle pro Lichtquant erhalten worden sind. Auf Grund unserer jetzigen Kenntnisse über Kettenreaktionen im allgemeinen muss man sagen, dass schon diese beträchtliche Länge der Reaktionsketten darauf deutet, dass wir hier mit Atom- oder Radikalketten zu tun haben, und auch andere Gründe sprechen für eine solche Auffassung, wie z. B. der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit[2]). Wie früher hervorgehoben[3]), gibt es aber ein anscheinend schwerwiegendes Argument, das gegen diese Auffassung spricht,

---

[1]) Bäckström, J. Am. chem. Soc. **49**, 1460. 1927. Medd. Vetensk. Akad. Nobelinst. **6**, Nr. 15, 1927. [2]) Bäckström und Beatty, J. physical Chem. **35**, 2530. 1931. [3]) Bäckström, Medd. Vetensk. Akad. Nobelinst. **6**, Nr. 16, 1927. Bäckström und Beatty, loc. cit.

nämlich dass — im Gegensatz zu dem Fall der Chlor-Knallgasreaktion z. B. — die Lichtabsorption hier nicht primär eine Dissoziation hervorruft, sondern zur Bildung von angeregten Molekülen des Aldehyds führt. Besonders eindeutig kann dies beim Benzaldehyd gezeigt werden, indem nämlich das Absorptionsspektrum des dampfförmigen Aldehyds nach der Untersuchung von de Hemptinne[1]) aus einem Bandensystem besteht, welches sich von der Grenze des sichtbaren Gebietes in das Ultraviolett hinab erstreckt, und worin die Banden bei Zimmertemperatur noch bis zu etwa 2700 Å deutliche Rotationsstruktur zeigen. Erst hier findet man Anzeichen für Prädissoziation, und in Übereinstimmung hiermit hat de Hemptinne auch auf chemischem Wege nachweisen können, dass Wellenlängen unterhalb 2700 Å eine Zersetzung in C_6H_6 und CO hervorrufen, längerwelliges Licht dagegen nicht. Meine eigenen Versuche über die Autoxydation von flüssigem Benzaldehyd zeigen aber, dass schon die Quecksilberlinie bei 3660 Å die Reaktion stark beschleunigt, und dass die Quantenausbeute bei abnehmenden Wellenlängen eher fällt als wächst.

Der Reaktionsmechanismus von Bodenstein.

Von einem ganz anderen Ausgangspunkt, nämlich zur Erklärung seiner Versuche über die Kinetik der thermischen Reaktion zwischen Acetaldehyddampf und Sauerstoff, ist Bodenstein[2]) zur Formulierung eines Reaktionsmechanismus geführt worden, der einen möglichen Ausweg aus der obengenannten Schwierigkeit darbietet. Er nimmt die Existenz einer langlebigen aktiven Form des Aldehyds mit „aufgerichteter" Doppelbindung an und schreibt die Reaktion wie folgt:

1. $$CH_3C\left\langle{O \atop H}\right. = CH_3C\left\langle{-O- \atop H}\right. ,$$

2. $$CH_3C\left\langle{-O- \atop H}\right. + O_2 = CH_3CH\left\langle{O \atop O}\right\rangle O ,$$

3. $$\underset{\text{I}}{CH_3CH\left\langle{O \atop O}\right\rangle O} + \underset{\text{II}}{CH_3C\left\langle{O \atop H}\right.} = \underset{\text{III}}{C_3HC\left\langle{-O- \atop H}\right.} + \underset{\text{IV}}{C_3HC\left\langle{O \atop O-OH}\right.} ,$$

[1]) de Hemptinne, J. Physique Rad. **9**, 357. 1928. [2]) Bodenstein, Ber. Berl. Akad. **1931**, 73. Z. physikal. Ch. (B) **12**, 151. 1931.

wobei die Molekel I zu III wird und II zu IV. Es handelt sich also in Wirklichkeit um eine Radikalkette, die sich aber stöchiometrisch von einer Energiekette nicht unterscheidet.

Eine Möglichkeit zur experimentellen Prüfung dieses Reaktionsmechanismus schien durch gewisse frühere Befunde des Verfassers gegeben zu sein. Es hat sich nämlich herausgestellt[1]), dass die untersuchten Autoxydationsreaktionen — Benzaldehyd, Oenanthaldehyd, Natriumsulfit — sämtlich die Eigenschaft zeigen, durch Zusatz geeigneter Stoffe für längerwelliges Licht empfindlich zu werden als das von der betreffenden Substanz selbst absorbierte, also die Erscheinung der optischen Sensibilisierung zeigen, und zwar in solchem Masse, dass dies als eine für Autoxydationsreaktionen charakteristische Eigenschaft angesehen werden muss. Bei den aliphatischen Aldehyden liegen die Verhältnisse experimentell insofern günstiger wie bei den aromatischen, als ihre Eigenabsorption nicht das gesamte ultraviolette Gebiet umfasst und darum eine grössere Zahl von Stoffen als Sensibilisatoren in Frage kommen. Im Fall des Oenanthaldehyds haben sich Benzophenon und gewisse andere aromatische Ketone als besonders wirksam erwiesen. Es ist nun offenbar, dass man den BODENSTEINschen Mechanismus ohne weiteres auf diese Fälle übertragen kann, indem man die Primärreaktion wie folgt schreibt:

1. $(C_6H_5)_2C{=}O + h\nu = (C_6H_5)_2C{\diagup\!\!-}O- .$

Darauf würde folgen:

2. $(C_6H_5)_2C{\diagup\!\!-}O- + O_2 = (C_6H_5)_2C\!\left\langle\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}\right\rangle\! O ,$

3. $(C_6H_5)_2C\!\left\langle\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}\right\rangle\! O + C_6H_{13}C\!\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} = (C_6H_5)_2C{\diagup\!\!-}O- + C_6H_{13}C\!\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown O{-}OH . \end{matrix}$

Wie ersichtlich, würde nach diesen Annahmen das vom Licht aktivierte Benzophenonmolekül den Sauerstoff auf ein Aldehydmolekül nach dem anderen übertragen, und aktive Moleküle von Aldehyd und von Oenanthopersäure würden überhaupt nicht in der Reaktionskette auftreten. Nun ist aber der Verfasser in einer mit BEATTY gemeinschaftlichen Arbeit[2]) über die hemmende Wirkung des Anthracens bei der Autoxydation von Benzaldehyd zu der Schlussfolgerung gelangt, dass die Wirkung des Inhibitors darauf beruht, dass er mit

[1]) BÄCKSTRÖM, Medd. Vetensk. Akad. Nobelinst. 6, Nr. 16, 1927. [2]) BÄCKSTRÖM und BEATTY, loc. cit.

einer aktiven Form der Benzopersäure unter Bildung von Benzoesäure reagiert. Für die erstere nahmen wir dieselbe Struktur an wie BODENSTEIN und schrieben daher die Reaktion wie folgt:

$$C_6H_5CH\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup\end{matrix}O + C_{14}H_{10} = C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} + C_{14}H_{10}O.$$

Eine analoge Reaktion mit dem entsprechenden Peroxyd von Benzophenon erscheint aber sehr unwahrscheinlich, indem sie unter Sprengung einer Kohlenstoffbindung zur Bildung von Phenylbenzoat führen müsste; und ganz unabhängig von speziellen Annahmen über den Mechanismus, durch welchen die Ketten von den Inhibitoren abgebrochen werden, hätte man bei Annahme des BODENSTEINschen Reaktionsschemas Grund zu vermuten, dass die sensibilisierte Reaktion sich Inhibitoren gegenüber anders verhalten müsste als die gewöhnliche photochemische Reaktion, und dass sich in dieser Hinsicht auch eine Abhängigkeit von der Natur des benutzten Sensibilisators bemerkbar machen müsste.

In besonders angestellten Versuchen ist aber nichts gefunden worden, was in dieser Weise gedeutet werden könnte. Qualitativ wurde unter anderem festgestellt, dass Anthracen ein starker Inhibitor für die durch Benzil für violettes Licht sensibilisierte Oxydation von Benzaldehyd ist, ganz wie für die gewöhnliche photochemische Reaktion. Umgekehrt ist dieselbe Substanz ohne nennenswerte Wirkung sowohl auf die thermische und auf die gewöhnliche photochemische Oxydation von Oenanthaldehyd (λ 313)[1]) als auch auf die durch Zusatz von etwas Benzaldehyd (0·2 Mol/Liter) für die 366-Linie sensibilisierte Reaktion. Quantitativ wurde gefunden, dass α-Naphthol 2·7 mal so stark hemmend wirkt als β-Naphthol in der durch Benzophenon sensibilisierten Oxydation von Oenanthaldehyd, während für die gewöhnliche photochemische Reaktion ein Verhältnis von 2·8 gefunden wurde, also innerhalb der Versuchsfehler derselbe Wert.

---

[1]) Dieser Umstand ist sehr auffällig, da es sonst als allgemeine Regel zu gelten scheint, dass die „starken Inhibitoren" den verschiedenen Autoxydationsreaktionen gemeinsam sind. Wahrscheinlich liegt die Erklärung in der Existenz einer Molekülverbindung zwischen Anthracen und Benzaldehyd, welche als Inhibitor wirkt. Dies könnte auch erklären, dass Lösungen von Anthracen in Benzaldehyd nicht fluorescieren, ein Umstand, der schon früher diskutiert worden ist (BÄCKSTRÖM und BEATTY, loc. cit.), wobei aber diese Erklärungsmöglichkeit übersehen wurde. Lösungen in Oenanthaldehyd zeigen starke Fluorescenz.

Die Resultate dieser Versuche sprachen also entschieden nicht zugunsten des BODENSTEINschen Reaktionsmechanismus, ohne ihn wohl direkt widerlegen zu können. Weitere Versuche über die sensibilisierte Reaktion gaben aber ein mehr positives Resultat, indem sie einen wichtigen Fingerzeig auf die Wirkungsweise der Sensibilisatoren und damit auf den Kettenmechanismus lieferten. Als nämlich einige Ketone der Naphthalinreihe (Phenyl-α-naphthylketon, Methyl-α-naphthylketon und Methyl-β-naphthylketon) als Sensibilisatoren geprüft wurden, hat sich herausgestellt, dass diese Stoffe trotz ihrer besonders starken Lichtabsorption keine oder nur äusserst schwache sensibilisierende Wirkung auf die Oxydation von Oenanthaldehyd ausüben. Dies deutete nun auf eine Analogie mit einer von BÖESEKEN und seinen Schülern studierten Reaktion, nämlich der durch Ketone sensibilisierten Oxydation von Alkoholen, auf die ich darum hier etwas näher eingehen möchte.

Die ketonsensibilisierte Oxydation von Alkoholen.

Wenn eine Lösung von Benzophenon in einem geeigneten Alkohol in geschlossenem Gefäss dem Lichte ausgesetzt wird, bilden sich, wie CIAMICIAN und SILBER[1]) gezeigt haben, Benzpinakon und Aldehyd bzw. Keton. Wird die Belichtung bei Anwesenheit von Sauerstoff ausgeführt, bleibt die Pinakonbildung aus, aber die Aldehydbildung findet auch unter diesen Verhältnissen statt, jetzt unter Mitwirkung des Sauerstoffes, und zwar werden, wie BÖESEKEN gefunden hat[2]), unter identischen Bestrahlungsbedingungen in beiden Fällen dieselben Alkoholmengen umgesetzt. Es existiert also ein äusserst naher Zusammenhang zwischen den beiden Reaktionen. Als nun COHEN[3]) verschiedene aromatische Ketone in dieser Richtung studierte, fand er, dass die untersuchten Naphthalinderivate (Phenyl-α-naphthyl- und Phenyl-β-naphthylketon) nicht merkbar reduziert wurden, während bei Benzophenon die Reaktion besonders leicht vonstatten ging.

Stöchiometrisch können die obengenannten Reaktionen durch folgende Formeln dargestellt werden:

$$2\,(C_6H_5)_2CO' + RCH_2OH = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(OH)\,(C_6H_5)_2 + RCHO,$$

bzw.

$$2\,(C_6H_5)_2CO' + RCH_2OH + {}^1/_2\,O_2 = 2\,(C_6H_5)_2CO + RCHO + H_2O.$$

[1]) CIAMICIAN und SILBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2911. 1900; **34**, 1530. 1901.
[2]) BÖESEKEN, Rec. Trav. chim. **40**, 433. 1921. [3]) COHEN, Rec. Trav. chim. **39**, 243. 1920.

Was den Mechanismus betrifft, nimmt BÖESEKEN an[1]), dass sich ein Komplex aus einem Molekül Alkohol und zwei aktivierten Ketonmolekülen bildet: (Keton')$_2$ (Alkohol), welches einerseits in Pinakon und Aldehyd zerfallen kann, andererseits — und zwar mit grösserer Geschwindigkeit — mit Sauerstoff unter Bildung von Aldehyd und Wasser und Rückbildung des Benzophenons reagieren kann.

Als Stütze hierfür führt er gewisse Versuche an, welche zeigen sollen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem Quadrat der Lichtintensität proportional ist. Dies steht aber in Widerspruch mit früheren Versuchen von COHEN[2]), wonach Proportionalität mit der ersten Potenz der Intensität besteht. Da in den COHENschen Versuchen die Intensität nach einer viel direkteren Methode variiert wurde und auch der Variationsbereich viel grösser war (1:17 gegen 1:1·6), verdienen sie an und für sich mehr Vertrauen, und es lässt sich in der Tat zeigen, dass das Resultat von BÖESEKEN auf die Unvollkommenheit eines der benutzten Lichtfilter zurückgeführt werden kann[3]).

---

[1]) BÖESEKEN, loc. cit. [2]) COHEN, loc. cit., S. 264. [3]) BÖESEKEN veränderte die Lichtintensität durch Zwischenschaltung von verschieden konzentrierten Lösungen von Jod in CCl_4 und berechnete die hierdurch erzielte Intensitätsverminderung aus dem bekannten Extinktionskoeffizienten für die violette Quecksilberlinie, da nämlich COHEN zu der Auffassung gekommen war, dass die ultravioletten Linien der Quecksilberlampe ohne Wirkung auf die Reaktion seien. Der Grund hierfür war, dass sich kein Pinakon gebildet hat, als eine alkoholische Benzophenonlösung durch eine etwa 2·5 mm dicke Schicht einer gesättigten Nitrosodimethylanilinlösung mit der Quecksilberlampe bestrahlt wurde. Hierbei nimmt COHEN stillschweigend an, dass das ultraviolette Licht von diesem Filter wenigstens zum grössten Teil durchgelassen wird. Dies ist aber nicht der Fall. Da die Literatur keine Angaben über die Löslichkeit von Nitrosodimethylanilin zu enthalten scheint, habe ich selbst eine Bestimmung ausgeführt, welche den Wert 2·53 g/Liter bei einer Zimmertemperatur von etwa 22° ergab. Aus den Extinktionsmessungen von WINTHER, BAGGESGAARD-RASMUSSEN und SCHREINER (Z. wiss. Phot. **22**, 33. 1922) folgt aber, dass eine 2·5 mm dicke Schicht bei dieser Konzentration überhaupt keine messbaren Mengen von ultraviolettem Licht durchlässt. — Dass die Reaktion hauptsächlich den ultravioletten Strahlen zuzuschreiben ist, geht bereits daraus hervor, dass bei zunehmender Benzophenonkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit schon von einer relativ niedrigen Konzentration an nicht mehr wächst, sondern innerhalb der Versuchsfehler konstant bleibt, was auf vollständige Absorption des wirksamen Lichtes deutet. Nach den Extinktionsmessungen von LANGEDIJK (Rec. Trav. chim. **44**, 173. 1925) beträgt aber bei dieser Konzentration (0·25 mol. bei einer Schichtdicke von 5 mm) die Absorption der violetten *Hg*-Linie noch weniger als 3%. Vgl. auch BERTHOUD, Helv. chim. Acta **16**, 592. 1933.

Die Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Lichtintensität proportional ist, spricht aber an und für sich nicht gegen den Reaktionsmechanismus von Böeseken, da, wie man leicht einsieht, Proportionalität mit dem Quadrat der Intensität hiernach nur unter Umständen zu erwarten wäre, wo die Mehrzahl der vom Licht aktivierten Benzophenonmolekeln wieder desaktiviert werden, ehe sie Zeit haben, mit dem Alkohol zu reagieren, d. h. bei kleinen Alkoholkonzentrationen. In den betreffenden Versuchen wurde aber reiner Alkohol benutzt, während Cohen gezeigt hat[1]), dass man den Alkohol zehnmal mit Benzol verdünnen kann, bevor die Reaktionsgeschwindigkeit anfängt abzufallen. Darunter wird sie allmählich der Alkoholkonzentration proportional.

Ein zweites Argument, das Böeseken zur Stütze seines Mechanismus heranzieht, ist von grösserem Interesse. Nach der Bruttogleichung (S. 103) ist die Pinakonbildung aus Benzophenon und Alkohol stöchiometrisch eine trimolekulare Reaktion. In dem Sonderfall, dass man als Alkohol Benzhydrol wählt, kann sie aber auch als bimolekulare Reaktion geschrieben werden:

$$(C_6H_5)_2CO' + (C_6H_5)_2CHOH = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(OH)\,(C_6H_5)_2. \quad (1)$$

Cohen[1]) hat aber gezeigt, dass auch diese Reaktion nach

$$\left.\begin{aligned}2\,(C_6H_5)_2CO' + (C_6H_5)_2CHOH = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2 \\ + (C_6H_5)_2CO\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

als trimolekular aufgefasst werden muss. Dies ergibt sich daraus, dass, wenn man das Benzophenon durch Chlorbenzophenon oder den Hydrol durch Chlorbenzhydrol ersetzt, man nicht in beiden Fällen Monochlorpinakon bekommt, wie man nach (1) erwarten sollte, sondern im ersten Fall Dichlorbenzpinakon, im zweiten chlorfreies Benzpinakon.

Eine unabhängige Entscheidungsmöglichkeit ergibt sich aus dem Befund Cohens, dass Benzophenon mit verschiedenen primären und sekundären gesättigten Alkoholen immer mit derselben absoluten Geschwindigkeit unter Pinakonbildung reagiert. Betrachtet man nun wieder den Spezialfall, dass der Alkohol Benzhydrol ist, wäre nach (1) eine doppelt so grosse Lichtausbeute an Pinakon möglich als bei anderen Alkoholen. Durch besondere Versuche habe ich mich aber davon überzeugt, dass die Pinakonbildung in einer 50%igen Lösung von Benzhydrol in tertiärem Butylalkohol, welch letzteres nur als

[1]) Cohen, loc. cit., S. 261.

Lösungsmittel wirkt, mit derselben Geschwindigkeit vor sich geht wie in Äthyl- und Isopropylalkohol.

Es kann also kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Reaktion als trimolekular aufgefasst werden muss, obwohl kinetische Versuche bei kleinen Alkoholkonzentrationen erwünscht wären, um die Frage endgültig zu entscheiden. Das bedeutet aber nicht, dass der Mechanismus von Böeseken richtig sein muss. Besonders gibt er kein anschauliches Bild von der Reaktion, welche bei Anwesenheit von Sauerstoff stattfindet. Nach ihm beruht diese Reaktion darauf, dass im Komplex (Keton')$_2$(Alkohol) „der Alkoholteil durch Induktion aktiviert wird in solcher Weise, dass zwei Wasserstoffatome beweglich werden", was er durch die Gleichung:

$$(\text{Keton}')_2(\text{Alkohol}) = (\text{Keton}')_2(\text{Alkohol}')$$

ausdrückt. Hierdurch soll die Reaktion mit Sauerstoff nach:

$$2\,(\text{Keton}')_2(\text{Alkohol}') + O_2 = 4\ \text{Keton} + 2\ \text{Aldehyd} + 4\ H_2O$$

stattfinden können. Er verzichtet also darauf, die Reaktion nach gewöhnlichen Valenzvorstellungen zu beschreiben, und nimmt an, dass die Aldehydbildung aus dem Alkohol bei Anwesenheit von Sauerstoff nach einem anderen Mechanismus erfolgt als bei dessen Abwesenheit.

Es muss wohl doch als wahrscheinlicher bezeichnet werden, dass der Mechanismus der Aldehydbildung in beiden Fällen derselbe ist. Diese Forderung wird vom folgenden Reaktionsschema erfüllt:

$$(C_6H_5)_2CO + h\nu = (C_6H_5)_2C\diagup O- \qquad (1)$$

$$2\,(C_6H_5)_2C\diagup O- + RCH_2OH = 2\,(C_6H_5)C\diagup OH + RC\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{matrix} \qquad (2)$$

$$2\,(C_6H_5)_2C\diagup OH = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)_2 \qquad (3\,a)$$

$$4\,(C_6H_5)_2C\diagup OH + O_2 = 4\,(C_6H_5)_2CO + 2\,H_2O. \qquad (3\,b)$$

Von der letzten Reaktion muss man sich natürlich denken, dass sie in einer Anzahl von Teilprozessen vor sich geht.

Dieses Reaktionsschema stützt sich auf die folgenden Erwägungen:

1. Bei dem einfachsten Vertreter der Klasse der Carbonylverbindungen, nämlich dem Formaldehyd, weiss man jetzt mit Sicherheit, dass in der Elektronanregungsstufe, welche für das Bandenspektrum im nahen Ultraviolett verantwortlich ist, die Doppelbindung „aufgerichtet" ist. In diesem Zustand ist nämlich die Frequenz der Valenzschwingungen gegenüber dem Grundzustand auf etwa die Hälfte

gesunken und entspricht einer einfachen Bindung. Wahrscheinlich gilt dasselbe für andere Carbonylverbindungen[1]).

2. Ausser den Zersetzungsreaktionen der Carbonylverbindungen, die kürzerwelliges Licht erfordern und unter Abspaltung von CO erfolgen[2]), kennt man auch eine sehr grosse Zahl von Reaktionen von der in (2) postulierten Art. PLOTNIKOW[3]) sagt hierüber zusammenfassend: „Die Verbindungen, die die CO-Gruppe enthalten, besitzen die Eigenschaft, im Licht anderen organischen Körpern den Wasserstoff zu entziehen (sie zu dehydrieren) und ihn an diese CO-Gruppe anzulagern: $-C{=}O+H \rightarrow -C-(OH)-$. Die Doppelbindung wird somit aufgehoben und eine Bindung frei gemacht. Dadurch wird der Verbindung die Möglichkeit gegeben, sich entweder zu kondensieren oder andere Moleküle anzugliedern."

3. Die Annahme, dass in (2) zuerst zwei „Semipinakonradikale" gebildet werden, die erst später, und zwar relativ langsam, zu Pinakon zusammentreten, ist notwendig, um zu erklären, dass man in Anwesenheit von Sauerstoff kein Benzpinakon bekommt. Einmal gebildet ist nämlich dieser Stoff gegen Sauerstoff resistent.

Die Vermutung, dass die Pinakonbildung aus Ketonen über ein solches Radikal verläuft, ist schon mehrmals ausgesprochen worden, unter anderem von TSCHITSCHIBABIN[4]), von COHEN[5]) in Zusammenhang mit seinen Versuchen über die Reduktion von aromatischen Ketonen durch Aluminiumamalgam, und in letzter Zeit besonders auch von HABER und WILLSTÄTTER[6]). Einen wirklichen Beweis dafür, dass die Semipinakonradikale frei existenzfähig sind, besitzt man jedoch nicht. Hierfür spricht aber gewissermassen die Tatsache, dass

[1]) Siehe MECKE, Trans. Farad. Soc. **27**, 374. 1931. [2]) Siehe z. B. KIRKBRIDE und NORRISH, Trans. Farad. Soc. **27**, 404. 1931. [3]) PLOTNIKOW, Lehrbuch der Photochemie, Berlin und Leipzig 1920, S. 607. [4]) TSCHITSCHIBABIN, J. pr. Ch. (2) **86**, 381. 1912. [5]) COHEN, Rec. Trav. chim. **38**, 129. 1919. [6]) HABER und WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2844. 1931. — Es muss aber gleich betont werden, dass, wenn Reaktion (2) als richtig angenommen wird, die Resultate von BÖESEKEN sich anscheinend nicht mit dem von HABER und WILLSTÄTTER angenommenen Mechanismus für die Oxydation von Alkoholen vereinigen lassen. Man hat nämlich allen Grund zu vermuten, dass Versuche über die durch Benzophenon sensibilisierte Oxydation von Alkoholen zu demselben Ergebnis führen werden, wenn man als Alkohol Benzhydrol wählt, wie bei anderen Alkoholen, d. h., dass dieselbe Alkoholmenge sich umsetzt, ob Sauerstoff zugegen ist oder nicht. Demnach wäre aber die durch Benzophenon sensibilisierte Oxydation von Benzhydrol offenbar keine Kettenreaktion, was sie nach HABER und WILL-

die Verbindungen von aromatischen Ketonen mit Alkalimetallen, die Metallketyle, als freie Radikale auftreten[1]), wie z. B. Phenyl-biphenylketonkalium

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5\cdot C_6H_4}\!>\!C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup}{\diagdown OK.}$$

A priori möchte man sich vorstellen, dass Reaktion (2) in Schritten vor sich geht, wobei wohl zunächst die folgenden in Frage kämen:

$$(C_6H_5)_2C\overset{\diagup}{-}O- + RCH_2OH = (C_6H_5)_2C\overset{\diagup}{-}OH + RC\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup H}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-OH,}{\diagdown}} \qquad (2\,a)$$

$$(C_6H_5)_2C\overset{\diagup}{-}O- + RC\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup H}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-OH}{\diagdown}} = (C_6H_5)_2C\overset{\diagup}{-}OH + RC\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup H}{\diagdown\!\!\diagdown O.} \qquad (2\,b)$$

Die oben angeführten Tatsachen, welche den trimolekularen Charakter der Reaktion beweisen, schliessen jedoch für die dort behandelten Alkohole diese Möglichkeit aus. Der Grund für die Bevorzugung von Reaktion (2) vor (2a) ist wohl darin zu erblicken, dass, wie thermochemische Daten zeigen, die gleichzeitige Entfernung von 2 H-Atomen aus einem Alkohol — unter Schliessung der Carbonyldoppelbindung — nach: $RCH_2OH = RCHO + 2\,H$ nur 122 kcal er-

---

STÄTTER sein müsste. Nach ihnen müsste man nämlich annehmen, dass die aus dem Benzophenon gebildeten Semipinakonradikale nach

$$(C_6H_5)_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown} + O_2 = (C_6H_5)_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown O-O-}$$

mit Sauerstoff neue Radikale bilden, welche sich dann nach

$$(C_6H_5)_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown O-O-} + (C_6H_5)_2CHOH = 2\,(C_6H_5)_2CO + \underset{|}{OH} + H_2O$$

mit Benzhydrol unter Bildung von OH-Radikalen umsetzen; diese wären dann nach

$$\underset{|}{OH} + (C_6H_5)_2CHOH = (C_6H_5)_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown} + H_2O$$

zur Fortsetzung der Kette befähigt.

Versuche über die durch Benzophenon sensibilisierte Oxydation von Benzhydrol und anderen Alkoholen sind schon im Gang. Diese haben auch zum Zweck, die Resultate von BÖESEKEN und seinen Schülern nachzuprüfen, was durch eine neulich erschienene Arbeit von BERTHOUD (Helv. chim. Acta **16**, 592. 1933) wünschenswert geworden ist. Soweit die Untersuchung bis jetzt vorgeschritten ist, stimmen die Resultate in allen wesentlichen Punkten mit denjenigen von BÖESEKEN überein.

[1]) SCHLENK und WEICKEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1182. 1911. SCHLENK und THAL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2840. 1913.

fordert, also 61 kcal pro H-Atom, während man für die Abdissoziation eines einzelnen H-Atoms dagegen sicher mit einer wesentlich höheren Energie (90 bis 120 kcal) rechnen muss[1]).

Dass aber auch eine Reaktion nach (2a) unter Umständen stattfinden kann, zeigt das Verhalten von Benzylalkohol. Nach COHEN[2]) gibt eine Lösung von Benzophenon in Benzylalkohol bei Belichtung zwar hauptsächlich Benzpinakon und Benzaldehyd, daneben aber in kleiner Menge (3%) auch Triphenylglykol $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)C_6H_5$, dessen Bildung man sich wohl durch Zusammentreten der beiden nach (2a) gebildeten Radikale $(C_6H_5)_2C{<}^{/}_{OH}$ und $C_6H_5C{<}^{H}_{OH}$ vorstellen muss.

Wie die Tatsache zu erklären ist, dass die Reaktion bei Naphthylketonen ausbleibt, kann auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials nicht mit Sicherheit gesagt werden. Wahrscheinlich handelt es sich darum, dass bei diesen Ketonen die Form mit „aufgerichteter" Doppelbindung zu kurze Lebensdauer besitzt.

Die ketonsensibilisierte Oxydation von Aldehyden.

Versucht man nun die oben entwickelten Vorstellungen auf die ketonsensibilisierte Oxydation von Aldehyden zu übertragen, so wird man zu der Annahme geführt, dass die vom Licht aktivierten Ketonmolekeln zunächst auf den Aldehyd dehydrierend wirken. Für eine solche Reaktion kommt aber nur der Wasserstoff der Aldehydgruppe in Frage, vor allem natürlich, weil es aus der Natur des Oxydationsproduktes hervorgeht, dass nur die Aldehydgruppe in der Reaktion verändert wird, aber auch weil das allgemeine chemische Verhalten der Aldehyde sowie spektroskopische Befunde zeigen, dass dieses Wasserstoffatom besonders leicht beweglich ist. Nach MECKE[3]) steht das Auftreten von Prädissoziation in den Spektren von Acetaldehyd und Benzaldehyd mit einer Abdissoziation des Wasserstoffes der Aldehydgruppe in Verbindung, und zwar berechnet er hieraus die Spaltungsenergie zu rund 90 kcal[4]). Für die übrigen Wasserstoffatome des Moleküls ist der Wert dagegen wahrscheinlich nicht sehr ver-

---

[1]) Vgl. die Schätzungen für Methan bei MECKE, Z. Elektrochem. **36**, 595. 1930; Fussnote. [2]) COHEN, Rec. Trav. chim. **39**, 249. 1920. [3]) MECKE, Z. Elektrochem. **36**, 611. 1930. [4]) Nach HERZBERG (Z. physikal. Ch. (B) **10**, 189. 1930. Z. Physik **61**, 604. 1930) gibt die Prädissoziationsgrenze nur einen oberen Wert für die Spaltungsenergie.

schieden von demjenigen, der für die Kohlenwasserstoffe gilt, nämlich etwa 120 kcal[1]). Die Bindungsenergie von Wasserstoff an den Sauerstoff des aktivierten Ketonmoleküls liegt wahrscheinlich zwischen diesen beiden Werten. Für Wasser gilt nämlich nach MECKE[2]) $H_2O = H + OH - 112$ kcal; $OH = O + H - 106$ kcal. Die Reaktion:

$$(C_6H_5)_2C\langle^{O-}_{} + RC\langle^{H}_{O} = (C_6H_5)_2C\langle^{OH}_{} + RC\langle^{}_{O}$$

würde demnach mit einer positiven Wärmetönung von etwa 20 kcal verlaufen.

Die Fortführung dieses Gedankenganges führt nun aber sofort zur Formulierung eines Kettenmechanismus: Das in der Primärreaktion gebildete Acylradikal lagert Sauerstoff an

$$RC\langle^{}_{O} + O_2 = RC\langle^{O-O-}_{O},$$

und das hierbei entstehende Persäureradikal — mit dem die oben besprochene „aktive Form" der Persäure (S. 102) zu identifizieren wäre — vermag wieder, wegen seiner freien Valenz am Sauerstoff, im Zusammenstoss mit einem Aldehydmolekül ein H-Atom loszureissen:

$$RC\langle^{O-O-}_{O} + RC\langle^{H}_{O} = RC\langle^{OOH}_{O} + RC\langle^{}_{O},$$

wodurch ein neues Acylradikal gebildet wird.

Bei der photochemischen Autoxydation von reinen Aldehyden muss man sich vorstellen, dass die Kette in ganz analoger Weise zustande kommt:

$$RC\langle^{H}_{O} + h\nu = RC\langle^{H}_{}-O- \qquad (1)$$

$$RC\langle^{H}_{}-O- + RC\langle^{H}_{O} = RC\langle^{H}_{}-OH + RC\langle^{}_{O} \qquad (2)$$

$$RC\langle^{}_{O} + O_2 = RC\langle^{O-O-}_{O} \qquad (3)$$

$$RC\langle^{O-O-}_{O} + RC\langle^{H}_{O} = RC\langle^{OOH}_{O} + RC\langle^{}_{O}. \qquad (4)$$

---

[1]) MECKE, loc. cit. [2]) MECKE, Trans. Farad. Soc. 27, 375. 1931.

Belichtungsversuche in Abwesenheit von Sauerstoff.

Die photochemische Reaktion zwischen Aldehyd und Sauerstoff wird nach obigem durch eine Reaktion zwischen zwei Aldehydmolekülen eingeleitet. Dass die Aldehyde unter dem Einfluss des Lichtes sich kondensieren, ist nun schon seit langem bekannt. Die hierbei gebildeten Produkte sind aber nur im Fall von Benzaldehyd etwas näher untersucht worden. Nach CIAMICIAN und SILBER[1]) ist das Hauptreaktionsprodukt ein rotbraunes Harz von derselben Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial. Durch wiederholtes Auflösen in Äther oder Benzol und Fällen mit Petroläther erhielten sie hieraus eine weisse amorphe Substanz, deren Molekulargewicht einem Tetrameren des Benzaldehyds entsprach. Da sie hierin mittels Semicarbazid die Anwesenheit einer Carbonylgruppe feststellen konnten, schrieben sie ihr die folgende Struktur zu:

$$\begin{array}{cccc} C_6H_5 & C_6H_5 & C_6H_5 & C_6H_5 \\ | & | & | & | \\ CO - & C(OH) - & C(OH) - & CH(OH). \end{array}$$

Neben dem Harz erhielten sie eine kleine Menge von einem kristallisierten Trimeren von Benzaldehyd, dem sogenannten Trimeren von MASCARELLI[2]). Unter solchen Umständen muss es bemerkenswert erscheinen, dass kein Dimer unter den Reaktionsprodukten gefunden wurde. Ausser den genannten Stoffen erhielten nämlich CIAMICIAN und SILBER nur kleine Mengen von Benzoesäure und Hydrobenzoin. Das letztere wurde jedoch nur durch seinen Schmelzpunkt identifiziert, und der gefundene Wert (136°) stimmt ebensogut mit einem Dimeren des Aldehyds überein, nämlich Benzoin, für welchen die Angaben in der Literatur zwischen 129° und 137° schwanken. Für Hydrobenzoin sind Werte von 134° bis 139° gefunden worden. Es erscheint also durchaus möglich, dass die Verfasser in Wirklichkeit nicht Hydrobenzoin, sondern Benzoin $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ unter den Händen gehabt haben.

Um die Frage zu entscheiden, habe ich eigene Versuche ausgeführt. Diese zeigten zunächst, dass Benzaldehyd, der unter Luftabschluss mit der Quecksilberlampe bestrahlt wird, bald die Eigenschaft erhält, in verdünnt alkoholischer Lösung das FEHLINGsche Reagens zu reduzieren, eine Eigenschaft, welche auch dem Benzoin, aber nicht dem Hydrobenzoin zukommt[3]).

---

[1]) CIAMICIAN und SILBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1386. 1909. [2]) MASCARELLI, Gazz. **36**, II, 670. 1906. [3]) Vgl. STERN, Z. physikal. Ch. **50**, 513. 1905.

Um die Reaktionsprodukte zu isolieren, wurde der belichtete Aldehyd in der Hauptsache nach der von Ciamician und Silber benutzten Methode aufgearbeitet. Nur wurden in dem endgültigen Versuch, worin 40 cm³ Aldehyd bestrahlt wurd die Röhren vor dem Öffnen längere Zeit (75 Tage) sich selbst überlassen, um Trimere vollständig auskristallisieren zu lassen. Es zeichnet sich nämlich durc ziemlich gutes Kristallisationsvermögen und sehr geringe Löslichkeit aus. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und aus siedendem Aceton umkristallisiert und zeigten dann einen Schmelzpunkt von 251° (korr.). Mascarelli gibt den Wert 250° an.

Das Filtrat wurde mit Äther vermischt, durch Ausschütteln mit Natriu bisulfit und Natriumcarbonat von Aldehyd und Benzoesäure befreit, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Verdunsten des Äther wurde der harzige Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und mit 500 cm siedendem Petroläther („70°“) versetzt. Während des Erkaltens wurde der Kolb wiederholt umgeschwenkt, wodurch das ausgefällte Harz sich zusammenballte an den Wänden haften blieb. Die immer noch trübe Lösung wurde abgegos und auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sie klar wurde. Die schwachgelbe Lösu wurde auf 100 cm³ eingeengt, wobei sie sich wieder trübte, und sich selbst übe lassen. Über Nacht hatte sich wieder Harz an den Wänden des Bechers abgesetzt, ausserdem aber auch einige kleine halbkugelförmige Gruppierungen von nahezu weissen Kristallen. Die Lösung wurde in ein anderes Becherglas übergeführt die fortgesetzte Kristallisation durch Reiben mit einem Glasstab unter Nach 1 Tage schien die Kristallisation beendet zu sein; die Mutterlauge wurd zur Trockne eingedampft und der gelbe klebrige Rückstand in wenig Äther g Hieraus schied sich über Nacht noch eine kleine Menge von Kristallen ab. Di verschiedenen kristallinischen Ausscheidungen wurden vereinigt und zweimal aus Alkohol und einmal aus Äther umkristallisiert, wobei zur vollständigeren Abscheidung in einer Kältemischung gekühlt wurde. Hierbei wurden zwei Fraktionen erhalten, die beide bei 136° bis 138° schmolzen.

Mikro-Elementaranalysen an den so erhaltenen Präparaten ergaben d genden Zahlen:

	% *C*	% *H*	% *O*
Fraktion 1	78·73	5·82	15·44
Fraktion 2	79·16	5·79	15·06
Ber. für Benzoin	79·21	5·70	15·09
Ber. für Hydrobenzoin . .	78·47	6·59	14·95

Wie ersichtlich, stimmen die Zahlen gut mit den für Benzoin berechnete überein.

Die Bildung dieses Stoffes steht nun aber in bester Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Reaktionsschema (S. 110), indem man sie einfach durch das Zusammentreten der beiden in Reaktion (2) gebildeten Radikale erklären kann:

$$C_6H_5C{\lessdot}O + C_6H_5C{\lessdot}^{H}_{OH} = C_6H_5CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 .$$

Die Bildung der höheren Polymeren kann man sich in analoger Weise über Benzoin als Zwischenprodukt vorstellen. Da man sowohl nach langen als auch nach kurzen Belichtungszeiten immer nur sehr geringe Mengen von Benzoin im Reaktionsprodukt findet — im obigen Versuch betrug die Ausbeute an umkristallisiertem Benzoin nur etwa 40 mg —, müsste man dann aber annehmen, dass das Benzoin leichter reagiert als der Aldehyd, was entweder auf stärkere Lichtabsorption oder auf leichtere Beweglichkeit des betreffenden Wasserstoffatoms beruhen könnte. Zur Entscheidung der Frage wären quantitative Versuche erforderlich.

Ausser Benzoin, Trimerem und anderen Polymeren bilden sich bei der Belichtung von Benzaldehyd auch andere Stoffe in kleinen Mengen. Dies geht daraus hervor, dass die erhaltenen Benzoinpräparate manchmal einen deutlichen aromatischen Geruch besassen, der beim Umkristallisieren verschwand. Ähnliches wurde von RAYMOND[1]) beobachtet, der es der Bildung von Stilben zuschrieb und auch diesen Stoff in kleinen Mengen aus belichtetem Benzaldehyd isolieren konnte. Wie oben erwähnt, haben CIAMICIAN und SILBER auch die Bildung von Benzoesäure beobachtet. Die Entstehung der zwei letzten Stoffe könnte man sich wie folgt vorstellen:

$$C_6H_5C\Big\langle^{H}_{OH} + C_6H_5C\Big\langle_{O} = C_6H_5C\Big\langle^{H} + C_6H_5C\Big\langle^{OH}_{O}$$

$$2\,C_6H_5C\Big\langle^{H} = C_6H_5CH{=}CHC_6H_5.$$

Was dann die ketonsensibilisierte Reaktion betrifft, ist es sehr leicht zu zeigen, dass Benzophenon unter dem Einfluss des Lichtes auf Aldehyde dehydrierend wirkt. Bei Belichtung unter Luftabschluss bildet sich nämlich Benzpinakon, welches sich infolge seiner Schwerlöslichkeit direkt in kristallinischer Form ausscheidet.

Eine Mikro-Elementaranalyse an einem aus Benzophenon und Oenanthaldehyd erhaltenen Präparat, das ausgewaschen und getrocknet, aber nicht umkristallisiert war, gab folgende Werte: $C = 85{\cdot}0\%$; $H = 6{\cdot}2\%$. Berechnet für Benzpinakon: $C = 85{\cdot}2\%$; $H = 6{\cdot}1\%$. Der Schmelzpunkt wurde unscharf bei 170° bis 174° gefunden, während die Literaturangaben zwischen 168° und 186° schwanken[2]).

Auch mit Benzaldehyd wurde ein Versuch angestellt, wobei das Benzophenon in grossem Überschuss benutzt wurde (20 g Benzophenon + 2 cm³ Benzaldehyd), um Lichtabsorption durch den Aldehyd selbst möglichst zu vermeiden. Die Wärme von der Quecksilberlampe hielt die Mischung geschmolzen. Nach einer Belichtung von 42 Stunden in einem Abstand von etwa 15 cm wurde hieraus 1·38 g Benzpinakon isoliert, das nach Umkristallisation aus Alkohol bei 186° schmolz.

Was in diesen Versuchen neben Pinakon gebildet wurde, konnte bis jetzt nicht festgestellt werden. Da in dem letztgenannten Versuch eine Bildung von Benzil durch Zusammentreten zweier Benzoylradikale möglich erschien, wurde nach diesem Stoff gesucht, aber mit negativem Resultat. Die hierfür ausgearbeitete Methode gründete sich darauf, dass Benzil in siedendem Alkohol schneller mit

1) RAYMOND, J. Chim. physique 28, 322 bis 324. 1931. 2) Siehe COHEN, Rec. Trav. chim. 38, 76. 1919.

Hydroxylaminchlorhydrat reagiert als Benzophenon, und dass ausserdem das gebildete α-Benzilmonoxim, im Gegensatz zum Benzophenonoxim, nicht in starker Schwefelsäure (1 Volumen H_2SO_4 + 1 Volumen H_2O) löslich ist und daher durch Ausschütteln seiner Benzollösung mit diesem Reagens gereinigt werden kann.

In den Versuchen mit Oenanthaldehyd zeigte sich beim Öffnen der Röhren ein Gasdruck, der bei langdauernder Belichtung (125 Stunden) zu einer gelinden Explosion führte. Ein Rohr mit 15 g Benzophenon + 5 cm³ Isobutylaldehyd, das 80 Stunden belichtet worden war, explodierte heftig beim Versuch es zu öffnen.

Auch CIAMICIAN und SILBER[1]) haben Versuche an Mischungen von Benzophenon und Benzaldehyd ausgeführt und hierbei einen bei 245° schmelzenden Stoff isoliert, den sie als ein Additionsprodukt von 2 Molekülen Benzaldehyd und einem Benzophenon auffassten. In ihren Versuchen wurde sicher auch der Aldehyd vom Licht aktiviert, da er im Überschuss benutzt wurde.

Ähnliche Versuche wie die obigen hat BENRATH[2]) mit Benzil und verschiedenen Aldehyden ausgeführt. Auch hier wird das Keton unter dem Einfluss des Lichtes hydriert, wobei sich sogenanntes Benzilbenzoin ausscheidet, ein Körper, der jetzt ebenfalls als ein Pinakon aufgefasst wird[3]). Was sich sonst bei der Reaktion bildet, wurde von BENRATH nicht festgestellt. Dass die Oxydation von Aldehyden durch Benzil sensibilisiert werden kann, ist schon oben genannt worden.

Über einen anderen Sensibilisator, Phenanthrenchinon, liegen Versuche von KLINGER[4]) vor. Hier wird kein Pinakon gebildet, sondern der Aldehyd lagert sich im Licht an das Diketon an, wobei ein zur Hälfte acyliertes Phenanthrenhydrochinon entsteht, bei Benutzung von Acetaldehyd z. B. Monoacetylphenanthrenhydrochinon:

$$\begin{array}{l} C_6H_4C{-}OH \\ \;| \quad\;\; \| \\ C_6H_4C{-}O{-}CO\cdot CH_3. \end{array}$$

Um die Sensibilisatorwirkung nach dem diskutierten Schema erklären zu können, muss man annehmen, dass die Vereinigung der beiden Moleküle nicht in einem Akt geschieht, sondern dass auch hier primär freie Radikale entstehen, etwa

$$\begin{array}{l} C_5H_4C{-}OH \\ \;| \quad\;\; \| \\ C_6H_4C{-}O{-} \end{array} \quad \text{und} \quad CH_3C{\lt}_{O.}$$

Weitere Versuche über diesen Gegenstand wären erwünscht, aber das Angeführte dürfte ausreichen, um zu zeigen, dass die sensibilisierende Wirkung der Ketone, in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus, auf ihre Fähigkeit zurückzuführen ist, den Aldehyd unter dem Einfluss des Lichtes zu dehydrieren. Auch für den einzigen bis jetzt bekannten Sensibilisator, welcher nicht zu dieser Körperklasse gehört, nämlich α-Nitronaphthalin[5]), erscheint diese Wirkungsweise durchaus wahrscheinlich.

---

[1]) CIAMICIAN und SILBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1560. 1911; **47**, 1806. 1914.
[2]) BENRATH, J. pr. Ch. **181**, 383. 1906. [3]) Vgl. COHEN, Chem. Weekbl. **13**, 590. 1916. [4]) KLINGER, Lieb. Ann. **249**, 137. 1888. [5]) BÄCKSTRÖM, Medd. Vetensk. Akad. Nobelinst. **6**, Nr. 16, 24. 1927.

Die Kinetik der photochemischen Reaktion zwischen Aldehyd und Sauerstoff.

Die Kinetik der photochemischen Reaktion zwischen Acetaldehyd und Sauerstoff ist von BOWEN und TIETZ[1]) einer sorgfältigen Untersuchung unterzogen worden, welche gezeigt hat, dass, wenn die Reaktion in der Gasphase vor sich geht, ihre Geschwindigkeit bei vollständiger Lichtabsorption proportional dem Aldehyddruck und der Quadratwurzel aus der Lichtintensität wächst, aber vom Sauerstoffdruck unabhängig ist. Dieses Resultat lässt sich durch den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus in einfacher Weise deuten, indem man annimmt, dass das Persäureradikal nicht nur mit dem Aldehyd, sondern auch mit dem durch Hydrierung des Aldehyds entstandenen Radikal reagieren kann. Man hat dann die folgenden fünf Reaktionsgleichungen:

$$RC\begin{array}{l}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array} + h\nu = RC\begin{array}{l}\diagup H\\ -O-\\ \diagdown\end{array}, \tag{1}$$

$$RC\begin{array}{l}\diagup H\\ -O-\\ \diagdown\end{array} + RC\begin{array}{l}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array} = RC\begin{array}{l}\diagup H\\ -OH\\ \diagdown\end{array} + RC\begin{array}{l}\diagup \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array}, \tag{2}$$

$$RC\begin{array}{l}\diagup \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array} + O_2 = RC\begin{array}{l}\diagup O-O-\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array}, \tag{3}$$

$$RC\begin{array}{l}\diagup O-O-\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array} + RC\begin{array}{l}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array} = RC\begin{array}{l}\diagup OOH\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array} + RC\begin{array}{l}\diagup \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array}, \tag{4}$$

$$RC\begin{array}{l}\diagup O-O-\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array} + RC\begin{array}{l}\diagup H\\ -OH\\ \diagdown\end{array} = RC\begin{array}{l}\diagup OOH\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array} + RC\begin{array}{l}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array}. \tag{5}$$

Wenn man nach dem allgemeinen Verfahren von BODENSTEIN die Bedingung einführt, dass im stationären Zustand die instabilen Zwischenprodukte ebenso schnell weiterreagieren, wie sie gebildet werden, bekommt man hieraus die Gleichungen (6) bis (9), in denen die folgenden Abkürzungen benutzt wurden:

$$RC\begin{array}{l}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array} = A,\quad RC\begin{array}{l}\diagup H\\ -O-\\ \diagdown\end{array} = A',\quad RC\begin{array}{l}\diagup \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array} = A'',\quad RC\begin{array}{l}\diagup H\\ -OH\\ \diagdown\end{array} = S,$$

$$RC\begin{array}{l}\diagup OOH\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array} = P,\quad RC\begin{array}{l}\diagup O-O-\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array} = P'$$

und Lichtintensität $= J$.

---

[1]) BOWEN und TIETZ, J. chem. Soc. London **1930**, **234**.

$$\frac{d[A']}{dt} = k_1 J - k_2 [A'][A] = 0, \tag{6}$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_2 [A'][A] - k_5 [S][P'] = 0, \tag{7}$$

$$\frac{d[A'']}{dt} = k_2 [A'][A] - k_3 [A''][O_2] + k_4 [P'][A] = 0, \tag{8}$$

$$\frac{d[P']}{dt} = k_3 [A''][O_2] - k_4 [P'][A] - k_5 [P'][S] = 0. \tag{9}$$

Nach den Gleichungen (2) bis (5) gilt ausserdem:

$$[S] = [A''] + [P']. \tag{10}$$

Für die Bildungsgeschwindigkeit der Persäure hat man:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_4 [P'][A] + k_5 [P'][S]. \tag{11}$$

Aus (6), (7) und (11) bekommt man:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_4 [P'][A] + k_1 J. \tag{12}$$

Wenn man hierin den Wert von $[P^-]$ einsetzt, der sich durch Elimination aus (6), (7), (8) und (10) ergibt, bekommt man:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 J + k_4 [A] \frac{\sqrt{\frac{k_1^2 J^2}{k_3^2 [O_2]^2} + \frac{4 k_1 J}{k_5}\left(1 + \frac{k_4 [A]}{k_3 [O_2]}\right)} - \frac{k_1 J}{k_3 [O_2]}}{2\left(1 + \frac{k_4 [A]}{k_3 [O_2]}\right)}. \tag{13}$$

Wenn man die sehr plausible Annahme macht, dass $k_3 \gg k_4$, und ausserdem beachtet, dass die Ketten lang sind, und dass daher $k_1 J$ neben dem Zusatzglied vernachlässigt werden kann, erhält man hieraus:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_4 [A] \sqrt{\frac{k_1 [J]}{k_5}}, \tag{14}$$

was mit den Resultaten von Bowen und Tietz übereinstimmt.

Auch für die Reaktion in flüssiger Phase (Lösungen in Essigsäure und Hexan) finden die Verfasser Proportionalität mit der Aldehydkonzentration und der Quadratwurzel aus der Lichtintensität, während der Einfluss des Sauerstoffdruckes nicht studiert wurde. Für die durch Alkohol gehemmte Reaktion finden sie dagegen unter diesen Umständen, dass die Geschwindigkeit nicht der Quadratwurzel aus der Lichtintensität, sondern der Intensität selbst proportional ist.

Was die Oxydation von flüssigem Benzaldehyd betrifft, hat der Verfasser schon frühzeitig gefunden[1]), dass die Geschwindigkeit bei Steigerung der Lichtintensität langsamer als letztere anwächst, was aber damals dem heterogenen Charakter der Reaktion zugeschrieben

[1]) Bäckström, Medd. Vetensk. Akad. Nobelinst. **6**, Nr. 16, 17. 1927.

wurde. Spätere Versuche haben indessen gezeigt, dass die Abweichungen von direkter Proportionalität nicht durch unzureichende Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes und einen dadurch bedingten, mit der Reaktionsgeschwindigkeit zunehmenden Sauerstoffmangel erklärt werden können. Teils findet man nämlich, dass man durch Zusatz von Inhibitoren die Geschwindigkeit beliebig vermindern kann, ohne dass jene Abweichungen verschwinden, teils findet man auch innerhalb desselben Geschwindigkeitsbereiches, dass die Relation zwischen Lichtintensität und Geschwindigkeit in hohem Grade davon abhängt, welchen Stoff man als Inhibitor benutzt. So findet man mit Benzylalkohol für die stark gehemmte Reaktion Proportionalität mit $I^{0 \cdot 5}$, während Diphenylamin und Hydrochinon den Exponent 0·9 ergeben. Der vom Verfasser am meisten studierte Inhibitor, Anthracen, nimmt mit 0·65 eine Mittelstellung ein.

Über diese Versuche werde ich in einer besonderen Arbeit berichten. Ich möchte aber schon bei dieser Gelegenheit hervorheben, dass die Frage nach dem Verbrauch des Inhibitors während der Reaktion — mit der ich mich schon mehrmals beschäftigt habe[1]) — sich als bedeutend komplizierter erwiesen hat als früher angenommen wurde. Früher ist hervorgehoben worden, dass die unter bestimmten experimentellen Bedingungen pro Zeiteinheit oxydierte Inhibitormenge unter gewissen theoretischen Voraussetzungen von der Natur des benutzten Inhibitors unabhängig sein muss. In dem Fall der Hemmung der Sulfitoxydation durch Alkohole wurde dies auch experimentell bestätigt. Versuche über die photochemische Oxydation von Benzaldehyd in der Anwesenheit von starken Inhibitoren haben aber gezeigt, dass dies durchaus keine allgemeine Regel ist. So wurde z. B. in einer Versuchsreihe Diphenylamin über 60mal langsamer oxydiert als Anthracen. Bei Diphenylamin sind auch andere Forderungen der Theorie nicht erfüllt, indem der „Induktionsfaktor" von der Lichtintensität abhängt und anscheinend auch durch Katalysatoren beeinflusst wird[2]).

---

[1]) Bäckström, Trans. Farad. Soc. **24**, 601. 1928. Alyea und Bäckström, J. Am. chem. Soc. **51**, 90. 1929. Bäckström und Beatty, J. physical Chem. **35**, 2530. 1931.
[2]) Bei diesen Versuchen wurde das Verschwinden des Inhibitors einfach durch den zeitlichen Anstieg in der Oxydationsgeschwindigkeit des Aldehyds verfolgt. Lösungen in Benzaldehyd von zwölf verschiedenen Inhibitoren wurden bei konstanter Lichtintensität mit Sauerstoff geschüttelt und der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die aufgenommene Sauerstoffmenge graphisch aufgeführt. Im einfachsten

Es zeigt sich also, dass die angenommenen theoretischen Voraussetzungen nicht erfüllt sind. Im Lichte des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus ist dies so zu deuten, dass die induzierte Oxydation des Inhibitors nicht an und für sich die Reaktionskette abbricht, sondern nur durch Bildung von reaktionsfremden Radikalen die Wahrscheinlichkeit eines Kettenabbruches erhöht, und zwar in verschiedenem Grad für verschiedene Inhibitoren. Der Kettenabbruch muss durch eine Reaktion zwischen zwei Radikalen zustande kommen.

In der thermischen Reaktion muss der Primärprozess offenbar ein anderer sein als in der photochemischen. Wahrscheinlich entstehen hier die Acylradikale nicht durch Vermittlung einer Form des Aldehyds mit „aufgerichteter" Doppelbindung, sondern in anderer Weise, was offenbar mit sich führt, dass sich auch der Kettenabbruch anders gestalten muss, da unter solchen Umständen die oben angenommene Reaktion mit dem Radikal $RC\begin{array}{l}\diagup H\\ -OH\\ \diagdown\end{array}$ hierfür nicht in Frage kommt. Wie Kuhn und Meyer[1]) und Raymond[2]) dargetan haben, ist die Entstehung von Reaktionsketten bei Lichtabschluss lediglich der Wirkung von Katalysatoren zuzuschreiben, und zwar handelt es sich bei der Oxydation von flüssigem Aldehyd hauptsächlich um eine katalytische Wirkung von Spuren von Schwermetallsalzen. Wie Haber und Willstätter (loc. cit.) ausgeführt haben, besteht die Wirkungsweise der letzteren wahrscheinlich in einer monovalenten Oxydation des Aldehyds unter Bildung von Acylradikalen nach dem Schema:

$$RC\begin{array}{l}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array} + [Fe^{3+}] = RC\begin{array}{l}\diagup\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array} + [Fe^{2+}] + H^{+},$$

wo $[Fe^{3+}]$ und $[Fe^{2+}]$ bzw. eine Ferri- und eine Ferroverbindung bezeichnen.

Der Kettenmechanismus von Haber und Willstätter.

In der eben erwähnten Arbeit von Haber und Willstätter, in der die Verfasser eine Reihe von organischen und enzymatischen

Fall (Anthracen oder Diphenylamin z. B.) werden hierbei gerade Linien erhalten, aus deren Neigung die Reaktionsgeschwindigkeit des Inhibitors berechnet werden kann. Sehr oft zeigen sich aber Abweichungen von der Geradlinigkeit, welche einerseits durch Lichtabsorption oder Inhibitorwirkung der Oxydationsprodukte, andererseits durch eine Reaktion zwischen Inhibitor und Persäure erklärt werden können.

[1]) Kuhn und Meyer, Naturw. **16**, 1028. 1928. [2]) Raymond, J. Chim. physique **28**, 316, 421. 1931.

Reaktionen unter den Gesichtspunkten der modernen Reaktionskinetik behandeln, schlagen sie unter anderem auch einen Kettenmechanismus für die Autoxydation von Aldehyden vor, welcher mit dem oben entwickelten wichtige Züge gemeinsam hat. Sie nehmen zunächst an, dass der Aldehyd in der eben beschriebenen Weise zum entsprechenden Acylradikal dehydriert wird. Bei Anwesenheit von Sauerstoff sollen sich dann die folgenden Reaktionen abspielen:

$$CH_3\cdot\underset{\downarrow}{CO} + O_2 = CH_3\cdot\underset{\underset{\downarrow}{O\cdot O}}{CO}$$

$$CH_3\cdot\underset{\underset{\downarrow}{O\cdot O}}{CO} + CH_3\cdot CHO + H_2O = 2\,CH_3\cdot CO_2H + \underset{\downarrow}{OH}$$

$$\underset{\downarrow}{OH} + CH_3\cdot CHO = CH_3\cdot\underset{\downarrow}{CO} + H_2O.$$

Gemäss einer Bemerkung in der Einleitung zu ihrer Arbeit denken die Verfasser hierbei offenbar an eine Oxydation in wässeriger Lösung. Für die Oxydation von reinem Aldehyd weiss man nämlich mit Sicherheit, dass das kettenmässig gebildete Reaktionsprodukt nicht die Carbonsäure, sondern die Persäure ist[1]), und die sorgfältigen Versuche von Raymond[2]) zeigen, dass wenigstens im Fall des Benzaldehyds die Reaktion auch vor sich geht, wenn der Aldehyd scharf getrocknet ist, und dass somit nicht vermutet werden kann, dass Wasser am Kettenmechanismus beteiligt ist. Vielmehr findet er, dass ein Zusatz von Wasser die Reaktionsgeschwindigkeit ein wenig herabsetzt, was er einer hemmenden Wirkung von gebildetem Aldehydhydrat zuschreibt.

Nach neueren Untersuchungen scheint sich aber auch nicht der Reaktionsverlauf in wässeriger Lösung durch die obigen Gleichungen darstellen zu lassen. Bei Versuchen über die durch Eisensalze katalysierte Oxydation von Acetaldehyd und Benzaldehyd finden nämlich Wieland und Richter[3]), dass sich auch in verdünnt wässeriger Lösung (0·02 mol.) primär die Persäure bildet, und dass sich die Rolle des Wassers darauf beschränkt, die sekundäre Reaktion zwischen Persäure und Aldehyd zu beschleunigen. Dies letztere beruht, wie sie zeigen, wahrscheinlich darauf, dass ein Teil des Aldehyds in Hydrat übergeht, welches leichter mit der Persäure reagiert als der freie Aldehyd.

---

[1]) Bäckström, Medd. Vetensk. Akad. Nobelinst. **6**, Nr. 15, 1927. [2]) Raymond, J. Chim. physique **28**, 480. 1931. [3]) Wieland und Richter, Lieb. Ann. **486**, 226. 1931; **495**, 284. 1932.

Zusammenfassung.

Es werden Versuche mitgeteilt, welche zeigen, dass die ketonsensibilisierte Oxydation von Aldehyden sich gegenüber Inhibitoren ebenso verhält, wie die gewöhnliche photochemische Oxydation, was darauf deutet, dass die Kettenträger in beiden Fällen dieselben sind.

Der Mechanismus der ketonsensibilisierten Oxydation von Alkoholen wird diskutiert. Aus spektroskopischen Gründen ist anzunehmen, dass der photochemische Primärprozess in der „Aufrichtung“ der Carbonyldoppelbindung des lichtabsorbierenden Moleküls besteht: $P_2CO + h\nu = P_2C^{\diagup}-O-$. Durch die Valenzlücke am Sauerstoff vermögen die so veränderten Ketonmoleküle den Alkohol zu dehydrieren, wobei zunächst „Semipinakonradikale“ $P_2C^{\diagup}-OH$ entstehen, von welchen man annehmen muss, dass sie frei existenzfähig sind. Da dieselben Ketone hier wirksam sind wie in der sensibilisierten Oxydation von Aldehyden, kann angenommen werden, dass ihre Wirkungsweise auch im letzteren Fall in einer Dehydrierung besteht:

$$P_2C^{\diagup}-O- + RC\left\langle{H \atop O}\right. = P_2C^{\diagup}-OH + RC\left\langle{\diagup \atop O}\right. .$$

Durch Analogieschluss wird man dann zu dem folgenden Kettenmechanismus geführt, nach welchem die Kette in einer Reihe von sukzessiven Dehydrogenisationen besteht:

$$RC\left\langle{\diagup \atop O}\right. + O_2 = RC\left\langle{O-O- \atop O}\right. ;$$

$$RC\left\langle{O-O- \atop O}\right. + RC\left\langle{H \atop O}\right. = RC\left\langle{OOH \atop O}\right. + RC\left\langle{\diagup \atop O}\right. .$$

In ähnlicher Weise ist anzunehmen, dass die gewöhnliche photochemische Autoxydation eines Aldehyds durch eine Reaktion zwischen zwei Aldehydmolekülen eingeleitet wird:

$$RC\left\langle{H \atop O}\right. + h\nu = RC\left\langle{H \atop \diagdown}\right.\!\!-O-;\quad RC\left\langle{H \atop \diagdown}\right.\!\!-O- + RC\left\langle{H \atop O}\right. = RC\left\langle{H \atop \diagdown}\right.\!\!-O-H + RC\left\langle{\diagup \atop O}\right. .$$

Dieser Reaktionsmechanismus wird durch Belichtungsversuche bei Abwesenheit von Sauerstoff gestützt, indem Lösungen von aromatischen Ketonen in Aldehyden bei Belichtung Pinakone ausscheiden, während in reinem Benzaldehyd neben höheren Polymerisationsprodukten auch Benzoin gebildet wird.

Die von Bowen und Tietz gefundene Formel für die Geschwindigkeit der photochemischen Autoxydation von dampfförmigem Acetaldehyd lässt sich auf Grund dieses Reaktionsschemas ableiten, wenn man annimmt, dass die Ketten durch eine Reaktion:

$$RC\begin{smallmatrix}/H\\-OH\\\backslash\end{smallmatrix} + RC\begin{smallmatrix}/O-O-\\\backslash\backslash O\end{smallmatrix} = RC\begin{smallmatrix}/H\\\backslash\backslash O\end{smallmatrix} + RC\begin{smallmatrix}/OOH\\\backslash\backslash O\end{smallmatrix}$$

abgebrochen werden.

Die Geschwindigkeit der photochemischen Autoxydation von flüssigem Benzaldehyd ist bei Anwesenheit von Inhibitoren einer Potenz der Lichtintensität proportional, welche mit dem Inhibitor wechselt und zwischen 0·5 und 0·9 liegt. Auch die Geschwindigkeit, womit der Inhibitor in der Reaktion verbraucht wird, wechselt von einem Inhibitor zum anderen. Die Wirkungsweise der Inhibitoren wird kurz diskutiert.

Der vorgeschlagene Kettenmechanismus unterscheidet sich von demjenigen von Haber und Willstätter unter anderem darin, dass das kettenmässig gebildete Reaktionsprodukt hiernach nicht die Carbonsäure, sondern die Persäure ist.

Stockholm, Nobelinstitut der Akademie der Wissenschaften.

Der Kettenmechanismus bei der Autoxydation von Natriumsulfitlösungen.

Von

Hans L. J. Bäckström.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 1. 34.)

Die Geschwindigkeit der Autoxydation von Sulfitlösungen hängt in solcher Weise von der Wasserstoffionenkonzentration ab, dass man schliessen muss, dass nicht nur Sulfitionen sondern auch Bisulfitionen am Reaktionsmechanismus beteiligt sind. Der Primärprozess besteht nach HABER und FRANCK darin, dass Sulfitionen unter Verlust eines Elektrons in Monothionsäureionen (SO_3^-) übergehen. Der Kettenmechanismus wird wie folgt aufgefasst:

$$O_2S\Big\langle{}^{O^-} + O_2 = O_2S\Big\langle{}^{O^-}_{O-O^-}\;;\quad O_2S\Big\langle{}^{O^-}_{O-O^-} + O_2S\Big\langle{}^{O^-}_{H} = O_2S\Big\langle{}^{O^-}_{OOH} + O_2S\Big\langle{}^{O^-}.$$

Demnach ist der Kettenmechanismus grundsätzlich derselbe wie bei der Autoxydation von Aldehyden.

In der vorangehenden Arbeit sind gewisse Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus bei der Autoxydation von Aldehyden entwickelt worden, nach denen dieser Vorgang als eine Dehydrierungsreaktion aufzufassen ist. Jetzt soll versucht werden, diese Vorstellungen auf eine andere Autoxydationsreaktion zu übertragen, nämlich auf die Oxydation von Sulfitlösungen.

Beim ersten Blick kann ein solcher Versuch aussichtslos erscheinen, da ja Wasserstoff überhaupt nicht in der Reaktionsgleichung $2\,Na_2SO_3 + O_2 = 2\,Na_2SO_4$ auftritt. Beim näheren Studium dieser Reaktion findet man indessen, dass sie eine Eigenschaft besitzt, welche sehr dafür zu sprechen scheint, dass wir es auch hier mit einem Dehydrierungsmechanismus zu tun haben. Wie ich schon früher[1]) hervorgehoben habe, kann nämlich der Umstand, dass nicht nur die kupferkatalysierte sondern auch die photochemische Reaktion in ihrer Geschwindigkeit stark von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt[2]), dahin gedeutet werden, dass HSO_3^--Ionen eine wichtige Rolle im Reaktionsmechanismus spielen. Dies ist auch bei reinen Sulfitlösungen

---

[1]) BÄCKSTRÖM, Medd. Vetensk. Akad. Nobelinst. 6, Nr. 16, 22. 1927. [2]) Was die photochemische Reaktion betrifft, gründete sich diese Bemerkung auf unpublizierte Vorversuche.

möglich, da sich immer durch Hydrolyse eine gewisse Konzentration dieser Ionenart einstellen muss. Durch Alkalizusatz, wodurch offenbar die Hydrolyse zurückgedrängt wird, kann die Reaktion praktisch zum Stillstand gebracht werden, während umgekehrt die Überführung eines grösseren Teiles des Sulfits in Bisulfit durch Zusatz einer starken Säure eine beträchtliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführt.

Die Erforschung der Kinetik der Sulfitoxydation ist ein so umfassendes Experimentalproblem, dass die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen mehr den Charakter von Stichproben besitzen, die noch kein zusammenhängendes Bild der Verhältnisse geben. In manchen Punkten scheinen sich auch die Resultate zu widersprechen. Da unter solchen Umständen noch keine vollständige Theorie der Sulfitoxydation gegeben werden kann, werde ich mich in der vorliegenden Arbeit in der Hauptsache auf eine teilweise auf neuem Versuchsmaterial fussende Diskussion einiger ausgewählten Eigenschaften der Reaktion beschränken, aus welchen man unter Zuhilfenahme der grundlegenden Arbeiten von Haber und Franck[1]) gewisse Schlüsse in bezug auf den Kettenmechanismus ziehen kann. Im übrigen sei auf eine neulich erschienene Arbeit von Goldfinger und Graf v. Schweinitz[2]) verwiesen, die denselben Gegenstand behandelt.

Einfluss der Lichtintensität auf die Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion.

Die ersten Versuche des Verfassers über die photochemische Sulfitoxydation[3]) waren vor allem darauf gerichtet, den Einfluss von Inhibitoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen und wurden, um vergleichbare Resultate zu erhalten, stets bei einer und derselben Lichtintensität ausgeführt. Als die in diesen Versuchen erhaltene Quantenausbeute in späteren Arbeiten[4]) mit einem auf anderem Wege bestimmten Wert für die Kettenlänge verglichen wurde, geschah dies aber unter der stillschweigenden Annahme, dass die Quantenausbeute von der Lichtintensität unabhängig und die Reaktionsgeschwindigkeit somit der Intensität proportional sei, obwohl diese Annahme durch keine Versuche gestützt war. Auch Goldfinger und Graf v. Schweinitz[5])

---

[1]) Haber, Naturw. **19**, 450. 1931. Franck und Haber, Ber. Berl. Akad. **1931**, 250. [2]) Goldfinger und Graf v. Schweinitz, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 241. 1933. [3]) Bäckström, J. Am. chem. Soc. **49**, 1460. 1927. [4]) Bäckström, Trans. Farad. Soc. **24**, 601. 1928. Alyea und Bäckström, J. Am. chem. Soc. **51**, 90. 1929. [5]) Goldfinger und Graf v. Schweinitz, loc. cit.

machen dieselbe Annahme, ohne experimentelle Belege für ihre Richtigkeit anzuführen.

Hierüber sind nun besondere Versuche angestellt worden. Sie wurden mit der früher beschriebenen Apparatur ausgeführt[1]) mit der einzigen Abänderung, dass das Licht der Quecksilberlampe ohne spektrale Zerlegung zur Anwendung kam. Die Lampe wurde bei 110 Volt und 2·8 A gebrannt und befand sich in einem Abstand von 67 cm vom Schüttelgefäss. In der Wand des Lampengehäuses war eine Öffnung, in die eine Anzahl von auswechselbaren Metallblechen passten, welche mit vertikalen Spalten von verschiedener Weite (bis 4 cm) versehen waren. Der Abstand zwischen Spalt und Lampe betrug 14 cm. Da die Lampe in horizontaler Lage brannte und die Länge des Brennerrohres 10 cm betrug, wurde so jedesmal ein der Spaltweite proportionaler Bruchteil des ganzen Lichtbogens als Lichtquelle benutzt. Mittels Thermoelement und Galvanometer wurde festgestellt, dass die so erhaltenen Intensitäten der Spaltbreite proportional waren.

Wie in früheren Versuchen war die Sulfitlösung aus einem dreimal umkristallisierten Präparat hergestellt und enthielt ausser 0·6 Mol Natriumsulfit und verschiedene Mengen des Inhibitors (Äthylalkohol) noch 0·01 Grammäquivalent Schwefelsäure pro Liter. Zu jedem Versuch wurden 10 cm^3 benutzt. Die Temperatur war 20·0°.

Die erhaltenen Resultate sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Der Einfachheit halber ist hier die Reaktionsgeschwindigkeit (v) in Kubikzentimeter O_2 pro Minute als Abszisse und das Produkt aus Inhibitorkonzentration und Geschwindigkeit (cv) als Ordinate gewählt worden. Wie ersichtlich, ordnen sich die für die verschiedenen Spaltweiten (4, 2, 1 und 0·5 cm) erhaltenen Punkte zu geraden Linien; die Geschwindigkeit lässt sich also als Funktion der Inhibitorkonzentration nach der früher[1]) gefundenen Formel: $v = \frac{A}{c+B}$ ausdrücken. Bei den hier benutzten relativ hohen Lichtintensitäten sind aber die Linien nicht mehr parallel, was anzeigt, dass nicht nur A sondern auch B eine Funktion der Lichtintensität ist. Wie die eingezeichneten Linien zeigen, lassen sich sämtliche Resultate mit ziemlich guter Genauigkeit durch eine einzige Formel darstellen, nämlich

$$v = \frac{0{\cdot}041\, I^{0{\cdot}53}}{c + 0{\cdot}005 + 0{\cdot}0041\, I^{0{\cdot}53}},$$

[1]) Bäckström, J. Am. chem. Soc. **49**, 1460. 1927.

wo *I* die Lichtintensität in Zentimeter Spaltweite bedeutet. Bei hohen Alkoholkonzentrationen ist die Geschwindigkeit also annähernd der Quadratwurzel aus der Lichtintensität proportional, während sie bei niedrigen Konzentrationen noch langsamer mit der Intensität wächst[1]).

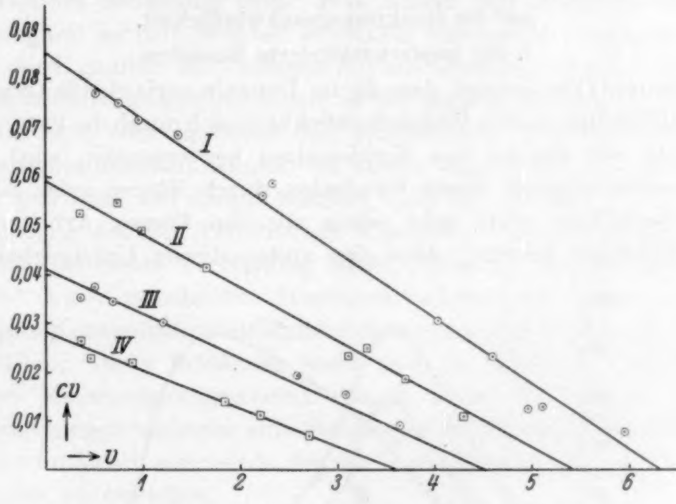


Fig. 1. *I* Spaltweite 4 cm, *II* 2 cm, *III* 1 cm, *IV* 0·5 cm.

Auf die Deutung dieser Resultate komme ich weiter unten zurück. Hier soll nur besonders betont werden, dass man nicht erwarten kann, dass sich eine photochemische Reaktion dieser Art einfach der Dunkelreaktion addieren soll, und dass daher ein Wert für die Lichtreaktion, welcher durch einfache Subtraktion für „Dunkelreaktion" korrigiert worden ist, von sehr unsicherer theoretischer Bedeutung sein wird, besonders wenn diese Korrektion prozentual bedeutend ist. In den obigen Versuchen war die Dunkelreaktion relativ langsam, indem das

[1]) Nebenbei sei hier bemerkt, dass sich auch die sensibilisierte Sulfitoxydation (Bäckström, Medd. Vetensk. Akad. Nobelinst. **6**, Nr. 16) in manchen Fällen ähnlich verhält. So konnten die Resultate mit Natrium-5-jodsalicylat als Sensibilisator (0·0025 Mol/Liter) und Äthylalkohol als Inhibitor für die Spaltweiten 4 und 1 cm mit grosser Genauigkeit durch die Formeln $v = 0·130/(c + 0·0137)$ bzw. $v = 0·056/(c + 0·0076)$ ausgedrückt werden. Bei den meisten untersuchten Sensibilisatoren bekommt man aber im *c*, *cv*-Diagramm keine geraden Linien. Der Grenzwert für *cv* bei hoher Alkoholkonzentration wächst mit einer Potenz von I, die für die untersuchten Sensibilisatoren zwischen 0·53 und 0·62 liegt. Das Nähere über diese Versuche soll in einer besonderen Arbeit mitgeteilt werden.

Produkt *cv* sich bei hoher Alkoholkonzentration einem Wert von etwa 0·005 näherte; hierfür ist mit Rücksicht auf die Natur der erhaltenen Resultate überhaupt nicht korrigiert worden.

Der Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

1. Die kupferkatalysierte Reaktion.

Titoff[1]) hat gezeigt, dass die im Dunkeln verlaufende Oxydation von Sulfitlösungen aller Wahrscheinlichkeit nach durch die katalytische Wirkung von Spuren von Kupfersalzen hervorgerufen wird. Dass die Geschwindigkeit dieser Oxydation durch Säuren oder Alkalien stark beeinflusst wird, geht schon aus den älteren Arbeiten über diese Reaktion hervor[2]), aber eine systematische Untersuchung der

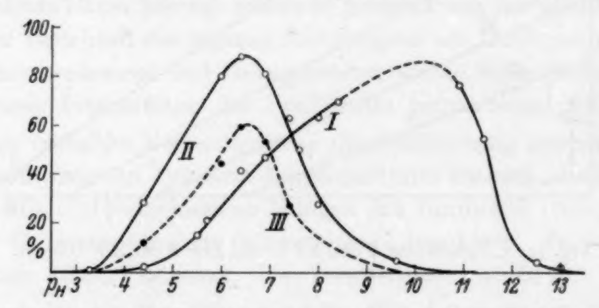


Fig. 2. *I* % Sulfit oxydiert in 10 Minuten bei verschiedenen p_H-Werten. Reine Sulfitlösung. — *II* und *III* dasselbe bei Anwesenheit von *KCN* (——) bzw. Glycerin (- - - -). Nach Reinders und Vles.

Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration wurde erst von Reinders und Vles unternommen[3]), welche hierzu verschiedene geeignete Pufferlösungen benutzten. Ihre Versuche wurden teils an reinen Sulfitlösungen ausgeführt, teils an Lösungen, die mit Inhibitoren (Glycerin, *KCN*) versetzt waren. Im zweiten Falle wurde — um gut messbare Geschwindigkeiten zu erhalten — zugleich die Konzentration des positiven Katalysators erhöht, was einfach dadurch geschah, dass ein weniger sorgfältig gereinigtes Wasser für die Herstellung der Lösungen benutzt wurde. Die Fig. 2, welche ihrer Abhandlung entlehnt ist, gibt eine graphische Darstellung der erhaltenen Resultate.

[1]) Titoff, Z. physikal. Ch. **45**, 641. 1903. [2]) Bigelow, Z. physikal. Ch. **27**, 585. 1898. Titoff, loc. cit. [3]) Reinders und Vles, Rec. Trav. chim. **44**, 249. 1925.

Wie die Verfasser hervorheben, ist zweifellos die Abwesenheit einer Reaktion in stark saurer Lösung und die Steigerung in der Reaktionsgeschwindigkeit, welche anfänglich bei Steigerung des p_H stattfindet, auf den Umstand zurückzuführen, dass SO_3^{2-}-Ionen für die Reaktion notwendig sind. Was wieder den Abfall in der Geschwindigkeit betrifft, welcher in stärker alkalischen Lösungen beobachtet wird, glauben die Verfasser ihn auf Grundlage der Titoffschen Theorie erklären zu können, indem sie ihn einer Ausfällung des Kupfers als Hydroxyd oder basisches Salz zuschreiben. Die Tatsache, dass das Geschwindigkeitsmaximum bei Zusatz eines Inhibitors nach links verschoben wird, soll darauf beruhen, dass der Inhibitor — in Übereinstimmung mit der Titoffschen Theorie — mit dem Kupfer eine schwach dissoziierte Verbindung bildet und somit die Konzentration der Cu^{2+}-Ionen vermindert. Hierdurch soll nach den Verfassern eine niedrigere Konzentration an Hydroxylionen ausreichen, um das Kupfer auszufällen. Diese Erklärung steht aber in direktem Widerspruch zu dem Massenwirkungsgesetz, wonach unter den angenommenen Voraussetzungen vielmehr eine Steigerung der Hydroxylionenkonzentration erforderlich sein würde, um das Löslichkeitsprodukt des Kupferhydroxyds zu erreichen.

Dazu kommt noch, dass der diskutierte Fall nicht mit dem experimentell verwirklichten übereinstimmt; denn wenn man sich auf den Standpunkt der Titoffschen Theorie stellt, muss man aus der Tatsache, dass in den beiden Versuchsreihen die maximale Geschwindigkeit annähernd dieselbe war, den Schluss ziehen, dass auch die Kupferionenkonzentration annähernd die gleiche war. Man hätte somit überhaupt keinen Grund, eine Verschiebung des Maximums zu erwarten.

Die Titoffsche Annahme von einer Verbindung zwischen Katalysator und Inhibitor ist aber gänzlich unbewiesen und für die meisten Inhibitoren unwahrscheinlich, und man hat darum allen Grund zu vermuten, dass die Kupferionenkonzentration wirklich in der zweiten Versuchsreihe von Reinders und Vles höher war als in der ersten. Eine Verschiebung des Geschwindigkeitsmaximums in der beobachteten Richtung liesse sich daher an und für sich durch eine Ausfällung des Kupfers als Hydroxyd oder basisches Salz erklären.

Der folgende einfache Versuch zeigt aber, dass diese Erklärung jedenfalls nicht das Wesen der Sache trifft. Eine 0·6 mol. Sulfitlösung, welche 0·15 Mol Äthylalkohol pro Liter enthielt, zeigte bei p_H 6·9 eine Oxydationsgeschwindigkeit von 5·6 cm³ O_2 pro Minute,

bei p_H 8·4 nur 0·03 cm³ pro Minute. Wenn dieser niedrige Wert wirklich darauf beruht hätte, dass der grösste Teil des anwesenden Kupfers ausgefallen war, wäre es offenbar unmöglich gewesen, die Reaktionsgeschwindigkeit durch Kupferzusatz über diesen Wert zu steigern, da auch das zugesetzte Kupfer sofort ausfallen würde. Ein Zusatz von $2 \cdot 10^{-5}$ Mol $CuSO_4$ pro Liter steigerte aber die Geschwindigkeit auf 3·2 cm³ pro Minute, d. h. auf das 100fache.

Es erweist sich also als notwendig, eine andere Erklärung für den Abfall in der Reaktionsgeschwindigkeit in alkalischer Lösung zu suchen.

2. Die photochemische Reaktion.

Über den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die photochemische Sulfitoxydation liegen Messungen von Haber und Wansbrough-Jones vor[1]), welche sich über das p_H-Gebiet 9·6 bis 14 erstrecken. Nach der von den Verfassern gegebenen Deutung ihrer Resultate soll die Kurve, welche die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion vom p_H darstellt, mit der Dissoziationsrestkurve einer sehr schwachen Säure zusammenfallen. Dies wird durch die Versuche auch annähernd bestätigt, und zwar ergibt sich hieraus für die Dissoziationskonstante der betreffenden Säure ein Wert von 10^{-12} bis 10^{-13}.

Hiernach sollte die Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion ausserhalb des von den Verfassern untersuchten Gebietes von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig sein. Nach meinen eigenen Versuchen nimmt aber dieses p_H-Gebiet keine Sonderstellung ein, vielmehr herrscht auch in dieser Hinsicht ein ausgesprochener Parallelismus zwischen Licht- und Dunkelreaktion.

Die Versuche über diesen Gegenstand wurden in derselben Weise ausgeführt wie die oben beschriebenen über den Einfluss der Lichtintensität. Die Spaltweite betrug durchwegs 4 cm. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde einfach durch Zusatz von H_2SO_4 oder $NaOH$ zu der Sulfitlösung variiert. Die Konzentration von Sulfit + Bisulfit war konstant = 0·6 Mol/Liter. Als Inhibitor wurde Äthylalkohol benutzt.

Bei der Umkristallisation des Sulfits wurde besonderes Gewicht auf die vollständige Entfernung von Carbonat gelegt. Handelspräparate von Natriumsulfit enthalten manchmal ziemlich viel von dieser Substanz und lassen sich dann nicht durch drei einfache Umkristallisationen völlig davon befreien, was aber leicht gelingt, wenn

[1]) Haber und Wansbrough-Jones, Z. physikal. Ch. (B) 18, 103. 1932.

man das erste Mal durch Zusatz von etwas Schwefelsäure das Carbonat in Bicarbonat überführt.

Für zwei Lösungen (Bisulfit = 0·001 bzw. 0·01 Mol/Liter) wurde der p_H mit Phenolphthalein und CLARKschen Boratpufferlösungen[1]) colorimetrisch bestimmt. Die erhaltenen Zahlen (9·4 bzw. 8·4) geben beide den Wert $10^{-6·6}$ für die zweite Dissoziationskonstante der schwefligen Säure. Die übrigen in der Tabelle angegebenen p_H-Werte sind unter Zugrundelegung dieser Zahl berechnet. KOLTHOFF[2]) findet bei 15° $10^{-7·0}$.

Die Resultate finden sich in Tabelle 1 und Fig. 3. Sämtliche Geschwindigkeiten sind durch graphische Extrapolation auf die Anfangskonzentration bezogen worden. Die Versuchstemperatur war 20° und die Konzentration des Äthylalkohols 0·025 Mol/Liter.

Tabelle 1.

H_2SO_4 Grammäquiv./Liter	p_H	v_L	v_D	Δ
*)	12	0·068	0·008	0·06
—	10·2	0·48	0·043	0·44
0·002	9·1	0·98	0·09	0·89
0·01	8·4	1·52	0·15	1·37
0·04	7·75	2·16	0·44	1·72
0·07	7·55	5·0	2·9	2·1
0·1	7·3	7·1	4·5	2·6
0·2	6·9	8·1	5·6	2·5

*) 0·01 Mol $NaOH$ pro Liter.

In der Tabelle bedeutet v_L die totale bei Belichtung erhaltene Geschwindigkeit in Kubikzentimeter O_2 pro Minute, v_D die Geschwindigkeit ohne Belichtung. Die Differenz $v_L - v_D = \Delta$ ist in der letzten Kolumne verzeichnet. Wie ersichtlich, wachsen im p_H-Gebiet von 12 bis etwa 8 v_D und Δ etwa in demselben Grade, so dass das Verhältnis zwischen ihnen konstant = etwa 10 bleibt. Unterhalb p_H 8 bleibt aber dieser Parallelismus nicht länger bestehen: v_D steigt sehr stark an, während

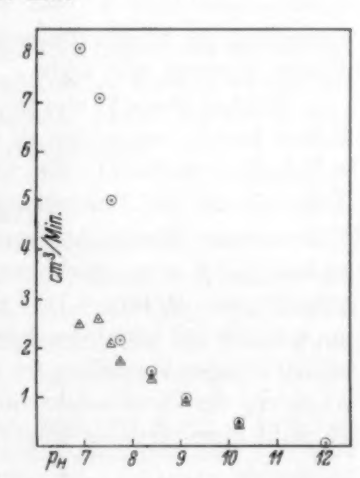


Fig. 3. v_L (⊙) und Δ (△) bei verschiedenen p_H-Werten.

[1]) CLARK, The Determination of Hydrogen Ions, 3. Edition, S. 201. [2]) KOLTHOFF, Z. anorg. Ch. **109**, 69. 1920.

Δ sich anscheinend einem konstanten Wert nähert, ähnlich wie es HABER und WANSBROUGH-JONES unter anderen experimentellen Bedingungen — insbesondere Abwesenheit von Inhibitoren — in einem anderen p_H-Gebiet (9·6 bis 11) beobachtet haben. In beiden Fällen tritt das letztere erst ein, als v_D wesentlich (bei HABER und WANSBROUGH-JONES fünfmal) grösser als Δ geworden ist. Es liegt darum nahe, hierin den Grund für das Zurückbleiben von Δ zu suchen. In diesem Zusammenhang sei wieder darauf hingewiesen, was oben (S. 125) von der „korrigierten Lichtreaktion" gesagt wurde.

Wie aus der ersten Kolumne der Tabelle hervorgeht, war in den letzten Versuchen schon ein beträchtlicher Teil des Sulfits in Bisulfit übergeführt, was natürlich einen Einfluss auf die Lichtabsorption ausgeübt haben muss[1]). Dieser Einfluss kann aber offenbar nicht gross genug gewesen sein, um das Zurückbleiben von Δ gegenüber v_D erklären zu können.

Ferner muss hervorgehoben werden, dass das starke Anwachsen in v_D bei abnehmendem p_H teilweise auf einen Kupfergehalt der angewandten Schwefelsäure beruht haben kann. Hierfür spricht gewissermassen, dass auch bei Abwesenheit von Äthylalkohol zwischen p_H 8·4 und p_H 6·9 eine Zunahme in v_D beobachtet wurde, während nach den Resultaten von REINDERS und VLES (Fig. 2) eher eine Abnahme zu erwarten wäre. Die Steigerung in v_D war aber ziemlich unbedeutend (von 3·7 auf 5·6 cm³ pro Minute), weshalb die Vergrösserung der Kupferkonzentration jedenfalls nicht der entscheidende Faktor gewesen sein kann.

Welcher dieser Faktor ist, geht aber sehr deutlich aus den zitierten Zahlen hervor, wenn man sie nämlich mit den entsprechenden Zahlen in Tabelle 1 vergleicht. Man findet dann, dass ein Zusatz von 0·025 Mol Äthylalkohol pro Liter die Geschwindigkeit bei p_H 8·4 von 3·7 auf 0·15 cm³ pro Minute herabsetzt, d. h. im Verhältnis 25:1, während er bei p_H 6·9 ohne merkbaren Einfluss ist: v_D ist in beiden Fällen 5·6 cm³ pro Minute. Die Empfindlichkeit gegenüber Inhibitoren nimmt also bei abnehmendem p_H auch ab, und die Steigerung in v_D in den obigen Versuchen ist daher im wesentlichen durch eine Verlängerung der Reaktionsketten zu erklären. Dass dasselbe für Δ gilt, ist wohl ohne weiteres klar.

---

1) Das Bisulfition absorbiert erst im kurzwelligen Ultraviolett. Vgl. ALBU und GOLDFINGER, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 338. 1932.

Der Grund für diese Erscheinungen ist nun sehr leicht anzugeben, wenn man beachtet, dass eine Abnahme im p_H eine Zunahme in der Bisulfitkonzentration bedeutet. Da die zweite Dissoziationskonstante der schwefligen Säure $10^{-6.6}$ bis $10^{-7.0}$ beträgt, geht aus Fig. 2 hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwesenheit eines Inhibitors erst bei einem p_H sein Maximum erreicht (etwa p_H 6·5), wo schon über die Hälfte des Sulfits als Bisulfit vorliegt. Als weiterer Beleg hierfür sei ein anderer Versuch von REINDERS und VLES angeführt[1]), in welchem 200 cm³ einer 0·024 mol. $NaHSO_3$-Lösung mit wachsenden Mengen 0·24 norm. KOH-Lösung versetzt wurde und die Oxydationsgeschwindigkeit nach jedem Zusatz gemessen wurde.

KOH, cm³. . . .	0	2	4	6	8	10	15	20	24
O_2 abs. in 5 Min.	—	0·58	1·38	1·56	1·42	1·30	0·60	0·41	0·09

Wie ersichtlich, liegt das Maximum in der Geschwindigkeit bei 30% Sulfit, 70% Bisulfit. Die Lösung war in diesem Fall 0·05 mol. in bezug auf Glycerin.

Man kann daher den Schluss ziehen, dass es für das Zustandekommen der Reaktion notwendig ist, dass die Lösung ausser Sulfit noch Bisulfit enthält, und dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei hoher Inhibitorkonzentration sogar hauptsächlich von der Bisulfitkonzentration bestimmt wird. In Abwesenheit von Inhibitoren scheint die Geschwindigkeit dagegen über ein gewisses p_H-Gebiet von der Bisulfitkonzentration unabhängig zu sein.

Für den Kettenmechanismus bedeutet dies, dass in der Reaktionskette ein aktives Zwischenprodukt auftreten muss, welches sowohl mit HSO_3^--Ionen wie mit dem Inhibitor reagieren kann. Im ersten Fall wird die Kette fortgesetzt, im zweiten abgebrochen.

Der Reaktionsmechanismus.

Dass der Primärprozess sowohl in der kupferkatalysierten wie in der photochemischen Sulfitoxydation in der Bildung von Monothionsäureionen besteht, kann wohl nach den Ausführungen von HABER und FRANCK[2]) und den Experimentaluntersuchungen von HABER und seinen Mitarbeitern[3]) als sichergestellt angesehen werden. In der

[1]) REINDERS und VLES, loc. cit. VLES, Diss., Delft 1924, S. 117. [2]) HABER, Naturw. **19**, 450. 1931. FRANCK und HABER, Ber. Berl. Akad. **1931**, 250. [3]) ALBU und GOLDFINGER, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 338. 1932. ALBU und Graf v. SCHWEINITZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 729. 1932. HABER und WANSBROUGH-JONES, loc. cit. GOLDFINGER und Graf v. SCHWEINITZ, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 241. 1933.

kupferkatalysierten Reaktion handelt es sich um eine Umladung von Cu^{2+}- und SO_3^{2-}-Ionen nach

$$SO_3^{2-} + Cu^{2+} = SO_3^- + Cu^+, \tag{1a}$$

während nach Franck und Haber der photochemische Primärakt wie folgt aufzufassen ist:

$$SO_3^{2-} + H_2O + h\nu = SO_3^- + OH^- + H. \tag{1b}$$

Die Reaktion mit Sauerstoff soll nun nach Franck und Haber wie folgt stattfinden:

$$HSO_3 + O_2 + H_2O + SO_3^{2-} = 2SO_4^{2-} + OH + 2H. \tag{2}$$

$$SO_3^{2-} + H^+ + OH = HSO_3 + OH^-. \tag{3}$$

Als Alternativ denken sie sich Reaktion (2) in zwei Teilprozesse zerlegt, nämlich erstens die Bildung eines Moloxyds des Radikals HSO_3 nach

$$HSO_3 + O_2 = HSO_5, \tag{2a}$$

und zweitens eine Reaktion dieses Moloxyds nach

$$HSO_5 + SO_3^{2-} + H_2O = 2SO_4^{2-} + OH + 2H^+. \tag{2b}$$

Die besondere Schreibweise dieser Gleichungen, wonach es nicht das primär entstandene Monothionsäureion sondern die undissoziierte Säure ist, welche mit dem Sauerstoff reagiert, wurde gewählt, um der p_H-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit Rechnung zu tragen.

Wie im vorigen Abschnitt ausgeführt wurde, dürfte jedoch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration anders zu erklären sein, und als ersten Schritt in der Reaktion mit Sauerstoff möchte ich daher den folgenden annehmen:

$$SO_3^- + O_2 = SO_5^-. \tag{4}$$

Demnach wird die freie Valenz des SO_3^--Radikals, welche zweifellos am Schwefel sitzt, vom Sauerstoff abgesättigt unter Bildung eines peroxydischen Radikalions

$$\begin{matrix} O & & O^- \\ & \gg S \diagup & \\ O & & \diagdown O{-}O{-}. \end{matrix}$$

Im vorigen Abschnitt wurde nun gezeigt, dass man den Bisulfitionen eine Rolle im Kettenmechanismus zuerteilen muss, und zwar muss man annehmen, dass sie hierbei in Konkurrenz mit anwesenden Inhibitoren in Reaktion treten. Diese Schlussfolgerung gründete sich auf Versuche, bei welchen Alkohole als Inhibitoren benutzt wurden, und eben für diese ist experimentell festgestellt worden[1]), dass ihre

[1]) Alyea und Bäckström, J. Am. chem. Soc. 51, 90. 1929.

hemmende Wirkung mit einer induzierten Oxydation zu dem entsprechenden Aldehyd oder Keton in Zusammenhang steht. Da der Alkohol hierbei zwei Wasserstoffatome verliert, erscheint die Schlussfolgerung gerechtfertigt, dass es sich auch bei dem Bisulfition um eine Dehydrierung handeln muss. Als nächsten Schritt wollen wir daher die Reaktion

$$ {}^{O}_{O}\!\!>\!S\!<^{O^-}_{O-O-} + {}^{O}_{O}\!\!>\!S\!<^{O^-}_{H} = {}^{O}_{O}\!\!>\!S\!<^{O^-}_{OOH} + {}^{O}_{O}\!\!>\!S\!<^{O^-} \qquad (5)$$

annehmen. Hierbei entsteht wieder ein Monothionsäureion, und zusammen bilden daher Reaktionen (4) und (5) ein vollständiges Kettenglied.

Wie ersichtlich, kommt man hierdurch zu einem Kettenmechanismus für die Sulfitoxydation, welcher demjenigen vollkommen analog ist, zu welchem wir in der vorangehenden Arbeit in völlig unabhängiger Weise für die Oxydation von Aldehyden gelangt sind. Dies muss entschieden als eine Stütze für seine Richtigkeit betrachtet werden, denn es ist ja a priori ausserordentlich wahrscheinlich, dass diese beiden oxydativen Kettenreaktionen, die sich in ihren Eigenschaften so ähnlich sind, auch grundsätzlich denselben Reaktionsmechanismus haben müssen.

Der angenommene Reaktionsmechanismus steht nicht in Widerspruch mit der Tatsache, dass das isolierbare Endprodukt der Reaktion nicht ein Salz der Caroschen Säure sondern Sulfat ist, denn aus dem Verhalten von zwei strukturell nahestehenden Stoffen, nämlich H_2O_2 und $K_2S_2O_8$[1]), kann man schliessen, dass das in (5) entstehende HSO_5^--Ion mit grosser Geschwindigkeit mit dem Sulfit unter Sulfatbildung weiterreagieren wird.

Über den Vorgang, wodurch die Reaktionsketten abgebrochen werden, kann auf dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse noch nichts mit Sicherheit gesagt werden. Offenbar kommen hierfür eine grosse Zahl von möglichen Reaktionen in Frage, und zweifellos sind auch unter verschiedenen experimentellen Bedingungen verschiedene von diesen Reaktionen für die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme bestimmend. Nur ein Teil von diesen Reaktionen sind für Licht- und Dunkelreaktion gemeinsam.

Für die Lichtreaktion ist oben gezeigt worden, dass ihre Geschwindigkeit unter gewissen Umständen annähernd der Quadrat-

[1]) Bäckström, Medd. Vetensk. Akad. Nobelinst. 6, Nr. 15, 1927.

wurzel aus der Lichtintensität proportional ist, was anzeigt, dass der Kettenabbruch hier durch einen Umsatz zwischen zwei Radikalen stattfindet, der zur Bildung einer valenzchemisch abgesättigten Verbindung führt. Andererseits schliessen HABER und WANSBROUGH-JONES[1]) aus Belichtungsversuchen in Abwesenheit von Sauerstoff, dass hierbei als weit überwiegende Hauptreaktion eine Rückbildung von Sulfit aus den primär nach Gleichung (1 b) entstandenen Produkten stattfindet. In zweiter Linie bildet sich unter Mitwirkung des Wassers Wasserstoff und Schwefelsäure, während die Dimerisierung von Monothionsäure zu Dithionsäure erst in dritter Linie kommt. Hiernach wäre zur Erklärung der kinetischen Tatsachen zunächst eine Reaktion

$$SO_3^- + H = SO_3^{2-} + H^+ \qquad (6)$$

zu berücksichtigen.

Wie schon oben genannt worden ist, steht die hemmende Wirkung von Alkoholen mit ihrer induzierten Oxydation in Zusammenhang. Mit Rücksicht darauf, dass in der keton-sensibilisierten Oxydation von Alkoholen anscheinend beide Wasserstoffatome gleichzeitig aus dem Alkoholmolekül entfernt werden[2]), ist die induzierte Oxydation wahrscheinlich wie folgt aufzufassen:

$$SO_5^- + RCH_2OH = SO_4^- + RCHO + H_2O. \qquad (7)$$

Hiernach wird das Induktionsverhältnis, d. h. das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Aldehyd- und Sulfatbildung, einfach durch die relativen Geschwindigkeiten von (7) und (5) bestimmt, vorausgesetzt, dass für das SO_5^--Radikal nicht noch andere Reaktionsmöglichkeiten vorliegen. Da bei gleicher Zusammensetzung der Lösung sowohl im Dunkeln als auch bei starker Belichtung derselbe Wert für das Induktionsverhältnis gefunden wurde[3]), kann man schliessen, dass eine Reaktion nach

$$SO_5^- + H = HSO_5 \text{ bzw. } SO_5^{2-} + H^+ \qquad (8)$$

jedenfalls nur eine untergeordnete Rolle spielen kann.

Um die hemmende Wirkung der Alkohole erklären zu können, muss man dagegen annehmen, dass das in (7) entstehende SO_4^--Radikal bevorzugt in solcher Weise weiterreagiert, dass die Kette dadurch abgebrochen wird. Auch hier wäre zunächst an eine Reaktion mit Wasserstoffatomen nach

$$SO_4^- + H = SO_4^{2-} + H^+ \qquad (9)$$

zu denken.

---

1) HABER und WANSBROUGH-JONES, loc. cit. 2) Vgl. vorangehende Arbeit.
3) ALYEA und BÄCKSTRÖM, loc. cit.

Ausserdem muss man aber offenbar mit anderen Reaktionsmöglichkeiten des SO_4^--Radikals rechnen, welche zu einer Fortsetzung der Kette führen, wie

$$SO_4^- + SO_3^{2-} = SO_4^{2-} + SO_3^-, \tag{10}$$

oder

$$SO_4^- + HSO_3^- = HSO_4^- + SO_3^-. \tag{11}$$

Dies kann man aus dem Wert für die Quantenausbeute der induzierten Oxydation schliessen, welcher aus den von ALYEA und BÄCKSTRÖM gefundenen Werten für das Induktionsverhältnis und den älteren Messungen des Verfassers[1]) über die Quantenausbeute der Gesamtreaktion folgt. Dieser Wert (2·2 Moleküle Alkohol oxydiert pro Lichtquant) ist schon etwas grösser als 1, und da die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit mit einer Potenz von der Lichtintensität variiert, welche < 1 ist, würden Versuche bei niedrigeren Lichtintensitäten zweifellos zu noch höheren Werten für die Quantenausbeute führen. Dies muss bedeuten, dass die induzierte Oxydation des Inhibitors nicht an und für sich die Kette abbricht, sondern nur die Wahrscheinlichkeit seiner Fortsetzung vermindert, was durch Reaktionen wie (10) oder (11) erklärt wird. Diese müssen jedoch mit sehr geringer Stosswahrscheinlichkeit verlaufen. In diesem Zusammenhang sei auf die in der vorangehenden Arbeit mitgeteilten Resultate in bezug auf das Verschwinden des Inhibitors in der Oxydation von Benzaldehyd hingewiesen, die auf ganz analoge Verhältnisse hindeuten.

Bei der photochemischen Reaktion muss man aber noch mit einer anderen Möglichkeit rechnen, nämlich, dass die primär gebildeten H-Atome mit O_2 reagieren. Diese Reaktion ist mehrfach in der Gasphase studiert worden mit dem Ergebnis, dass sich wahrscheinlich primär im Dreierstoss — und zwar mit hoher Stossausbeute — ein Radikal HO_2 bildet[2]). Da in unserem Fall wegen der Anwesenheit des Lösungsmittels alle Stösse den Charakter von Dreierstössen besitzen, müsste man demnach annehmen, dass der atomare Wasserstoff grösstenteils in HO_2-Radikale übergeht. In solchem Fall würde man sich an Stelle von Reaktion (6) wahrscheinlich eine Reaktion

$$SO_3^- + HO_2 = HSO_5^- \tag{12}$$

zu denken haben, während die Reaktion mit SO_4^- wohl nach

$$SO_4^- + HO_2 = SO_4^{2-} + O_2 + H^+ \tag{13}$$

[1]) BÄCKSTRÖM, J. Am. chem. Soc. **49**, 1460. 1927. [2]) Vgl. besonders: BODENSTEIN und SCHENK, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 420. 1933.

aufzufassen wäre. Kinetisch sind diese Gleichungen offenbar mit den früher diskutierten gleichwertig.

Neben diesen Reaktionen, die zu einem Abbruch der Kette führen würden, wäre noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass die HO_2-Radikale durch Reaktionen wie z. B.

$$HO_2 + HSO_3^- = H_2O_2 + SO_3^- \quad (14)$$

auch Reaktionsketten einleiten können. Hiermit scheint aber die Kinetik der Reaktion nicht in Einklang zu stehen.

Anstatt an Reaktionen mit H-Atomen hat man bei der kupferkatalysierten Sulfitoxydation offenbar an solche mit Cuproionen zu denken. Für ein volles Verständnis der Reaktionskinetik muss daher die Frage aufgeklärt werden, wie und mit welcher Geschwindigkeit die Rückoxydation des Kupfers sich vollzieht. Hierüber kann aber vorläufig nichts mit Sicherheit gesagt werden. Wie REINDERS und VLES[1]) gefunden haben, ist die Oxydationsgeschwindigkeit bei Anwesenheit von Glycerin der Kupferkonzentration proportional, was meine eigenen Versuche für andere Alkohole bestätigen. Gewisse Messungen von TITOFF[2]) deuten indessen darauf, dass dies nicht unter allen Umständen der Fall ist. Seine Resultate waren aber schlecht reproduzierbar, so dass keine bestimmten Schlüsse aus ihnen gezogen werden können.

Bei bestehender Proportionalität mit der Kupferkonzentration kann aber eine Reaktion

$$SO_3^- + Cu^+ = SO_3^{2-} + Cu^{2+} \quad (15)$$

offenbar in der Kinetik der Oxydation keine Rolle spielen. Dies steht in Einklang mit der Tatsache, dass die Oxydationsgeschwindigkeit sich unter einer Reihe von Versuchsbedingungen[3]), besonders auch bei hohen Alkoholkonzentrationen[4]), als von dem Sauerstoffdruck unabhängig erwiesen hat, was anzeigt, dass für die SO_3^--Radikale die Reaktion mit O_2 die einzige in Betracht kommende Reaktionsmöglichkeit ausmacht[5]). In der photochemischen Reaktion, deren Kinetik nach obigem weitgehend durch eine Reaktion zwischen SO_3^- und HO_2 oder H bestimmt wird, wäre eine solche Unabhängigkeit demnach nicht zu erwarten. Leider liegen hierüber noch keine Versuche vor.

---

1) REINDERS und VLES, loc. cit. 2) TITOFF, loc. cit. 3) TITOFF, loc. cit. REINDERS und VLES, loc. cit. 4) ALYEA und BÄCKSTRÖM, loc. cit., S. 94. 5) Vgl. das Reaktionsschema für Acetaldehyd in der vorangehenden Arbeit.

Wie HABER und WANSBROUGH-JONES gezeigt haben[1]), gibt es jedoch Inhibitoren (Na_2S), bei deren Anwesenheit die Oxydationsgeschwindigkeit dem Sauerstoffdruck proportional ist, was nach obigem darauf beruhen muss, dass sie in irgendeiner Weise mit SO_3^- reagieren. Dies scheint beim Hydrochinon der Fall zu sein, denn bei der Oxydation von hydrochinonhaltigen Sulfitlösungen erhält man neben Sulfat auch Hydrochinonsulfonat[2]), das wahrscheinlich durch Zusammentreten von SO_3^- und einem durch Dehydrogenisation des Hydrochinons nach

$$SO_5^- + (HO)_2C_6H_4 = HSO_5^- + (HO)_2C_6H_3- \qquad (16)$$

gebildeten Radikal entsteht.

Die hemmende Wirkung der Alkohole, welche natürlich wieder als Folge ihrer induzierten Oxydation nach (7) aufgefasst werden muss, kann auch nicht einer Umladung zwischen den hierbei gebildeten SO_4^--Radikalen und Cu^+-Ionen zugeschrieben werden. Das wäre der Fall, wenn dies die einzige Reaktionsmöglichkeit der SO_4^--Radikale wäre, aber bei Berücksichtigung von (10) oder (11) bekommt man wieder nicht Proportionalität mit der Kupferkonzentration.

Überhaupt zwingt diese Proportionalität, wie GOLDFINGER und Graf v. SCHWEINITZ[3]) hervorheben, zu der Annahme, dass der Kettenabbruch durch irgendeine „monomolekulare" Reaktion eines an der Kette beteiligten Radikals zustande kommt, die zur Bildung eines Stoffes führt, welcher zwar mit Notwendigkeit noch Radikalnatur besitzt aber dennoch unfähig ist die Kette fortzusetzen. Zu genaueren Vorstellungen hierüber kann man erst durch eine systematische Untersuchung der Kinetik der Sulfitoxydation gelangen. Dass es aber im Prinzip möglich ist die experimentellen Tatsachen in dieser Weise zu erklären, kann man aus dem analogen Fall der photochemischen Chlorknallgasreaktion ersehen, deren Mechanismus jetzt weitgehend aufgeklärt ist[4]).

Zusammenfassung.

Versuche über die photochemische Autoxydationsgeschwindigkeit von Natriumsulfitlösungen bei Gegenwart von Äthylalkohol als Inhibitor führten zu der Formel: $v = \frac{0{\cdot}041\, I^{0{\cdot}53}}{c + 0{\cdot}005 + 0{\cdot}0041\, I^{0{\cdot}53}}$, wo I die

[1]) HABER und WANSBROUGH-JONES, loc. cit. [2]) Vgl. PINNOW, Z. Elektrochem. **19**, 262. 1913. [3]) GOLDFINGER und Graf v. SCHWEINITZ, loc. cit. [4]) BODENSTEIN und SCHENK, loc. cit.

Lichtintensität und c die Inhibitorkonzentration bedeutet. Bei hohen Inhibitorkonzentrationen ist die Geschwindigkeit daher annähernd der Quadratwurzel aus der Lichtintensität proportional, während sie bei niedrigen Konzentrationen noch langsamer mit der Intensität wächst.

Die Versuche von Reinders und Vles über die Geschwindigkeit der kupferkatalysierten Sulfitoxydation in ihrer Abhängigkeit vom p_H werden diskutiert. Es wird darauf hingewiesen, dass bei Anwesenheit von Inhibitoren das Maximum der Oxydationsgeschwindigkeit bei einem p_H gefunden wird, wo mehr als die Hälfte des Sulfits als Bisulfit vorliegt, und dass der Abfall der Geschwindigkeit auf der alkalischen Seite nicht, wie früher angenommen, durch ein Ausfällen des Kupfers als Hydroxyd oder basisches Salz erklärt werden kann. Versuche über die Abhängigkeit der photochemischen Oxydationsgeschwindigkeit vom p_H zeigen, dass auch in dieser Hinsicht ein weitgehender Parallelismus zwischen Licht- und Dunkelreaktion besteht. Hieraus wird geschlossen, dass Bisulfitionen am Kettenmechanismus beteiligt sind, und zwar, dass sie hierbei in Konkurrenz mit anwesenden Inhibitoren in Reaktion treten, da nämlich die Empfindlichkeit gegenüber Inhibitoren bei hoher Bisulfitkonzentration praktisch verschwindet. Hierdurch wird wahrscheinlich, dass es sich um eine Dehydrierung des Bisulfitions handeln muss, da früher gezeigt worden ist, dass die hemmende Wirkung der Alkohole mit einer induzierten Reaktion in Verbindung steht, in welcher sie zwei Wasserstoffatome verlieren.

Unter Zugrundelegung der Ideen von Haber und Franck über die Primärreaktion, wonach diese sowohl in der kupferkatalysierten als auch in der photochemischen Reaktion darin besteht, dass das Sulfition unter Verlust eines Elektrons in ein Monothionsäureion (SO_3^-) übergeht, folgt hieraus der Kettenmechanismus:

$$O_2S\left\langle\begin{matrix}O^-\\ \end{matrix}\right. + O_2 = O_2S\left\langle\begin{matrix}O^-\\ O{-}O{-}\end{matrix}\right. \;;\; O_2S\left\langle\begin{matrix}O^-\\ O{-}O{-}\end{matrix}\right. + O_2S\left\langle\begin{matrix}O^-\\ H\end{matrix}\right. = O_2S\left\langle\begin{matrix}O^-\\ OOH\end{matrix}\right. + O_2S\left\langle\begin{matrix}O^-\\ \end{matrix}\right. .$$

Die Kinetik der Reaktion wird auf Grundlage dieses Reaktionsschemas diskutiert.

Stockholm, Nobelinstitut der Akademie der Wissenschaften.

Die Absorption substituierter Benzole. IV.

Halogentoluole und Beziehungen zwischen Bandenverschiebung und Dipolmoment.

Von

H. Conrad-Billroth.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 12. 33.)

Die Absorptionsspektren der Halogenbenzole und Halogentoluole werden mitgeteilt und nebst anderem Material im Sinne der „Rechenregel" diskutiert. Weiter wird ein quantitativer Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Verschiebung des Monoderivates angegeben.

Einleitung.

In der vorangehenden Mitteilung III[1]) wurde ein Rechenverfahren angegeben, das es ermöglicht, die Lage der Absorptionsbanden eines mehrfach substituierten Benzols dann zu ermitteln, wenn die Verschiebung $\bar{Q}$ bekannt ist, die die Bande des Monoderivates gegenüber dem Spektrum des nichtsubstituierten Benzols erleidet. Wenn man bedenkt, wie spärlich eigentlich unsere Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen Molekülkonstitution und ultravioletter Absorption sind, muss man jeder Gesetzmässigkeit, die es ermöglicht, ein grösseres Erscheinungsgebiet durch einige wenige Parameter (hier die Q-Werte) zu beschreiben, Interesse entgegenbringen; ein um so höheres Interesse, je grösser das erfasste Erscheinungsgebiet ist. Es ist daher der eine Zweck dieser und der folgenden Arbeit, den Gültigkeitsbereich der erwähnten Gesetzmässigkeit durch Einbeziehung neueren Erfahrungsmaterials zu erweitern bzw. seine Grenzen kennenzulernen. Dabei ist einerseits erwünscht, der Vergleichbarkeit wegen, womöglich nur Messungen gleichartiger Herkunft zu verwenden, andererseits unbedingt notwendig, ein möglichst vollständiges Versuchsmaterial über systematisch variierte Molekülkonfigurationen bereit zu stellen. Bei dem zunächst rein phänomenologischen Vorgehen

[1]) H. Conrad-Billroth, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 227. 1933.

können nämlich nur auf diese Art etwaige noch verborgene Regelmässigkeiten deutlich zutage treten.

Aus diesen Gründen werden in der vorliegenden Arbeit auch Ergebnisse an Substanzen mitgeteilt, die schon von anderer Seite untersucht worden sind; die Wiederholung schien um so berechtigter, als die hier behandelten Halogentoluole die Grundlage und den Übergang zu den in der nächsten Veröffentlichung zu besprechenden Halogenxylolen bilden sollen.

Experimentelles.

Die Substanzen standen wie in früheren Fällen von den im hiesigen Institut durchgeführten RAMAN-Untersuchungen her zur Verfügung. Die Methode der Aufnahme[1]) ist bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden; Lösungsmittel war durchweg Hexan und die Konzentration betrug $7 \cdot 10^{-4}$ mol.

Wie oben erwähnt, wurden von anderer Seite bereits folgende Spektren veröffentlicht: die drei Chlortoluole[2]), Monochlorbenzol und Monojodbenzol[3]). Die bei den von WOLF und STRASSER gemessenen Substanzen auftretenden Abweichungen von meinen Resultaten bleiben innerhalb der Grenzen der Unterschiede, die auch in anderen Fällen zwischen den Angaben der Kieler Autoren und meinen Ergebnissen bestehen und erklären sich aus der Verschiedenheit der Messmethoden und Darstellung der Resultate.

Anders ist es bei den Monohalogenderivaten. Diese wurden von KLINGSTEDT mit besonders grosser Dispersion untersucht, beanspruchen also einen besonderen Grad von Sicherheit. Um so merkwürdiger sind daher die auftretenden bedeutenden Differenzen. Da sich meine Resultate auf mehrere übereinstimmende Aufnahmen stützen, bei denen jedesmal andere, mit frisch destillierten, farblosen Präparaten hergestellte Lösungen verwendet wurden, sind Einwägefehler oder ähnliche Irrungen ausgeschlossen. Bei den schmalen Banden von Brombenzol könnte ein „Zuwachsen" derselben infolge Lichthofbildung auf der Platte bei der relativ geringen Dispersion des HILGER-E_2-Spektrographen die Abweichungen verständlich machen. Unerklärt bleiben die Differenzen bei Jodbenzol, welche die entgegengesetzte Richtung wie diejenigen des Bromkörpers zeigen.

[1]) H. CONRAD-BILLROTH, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 122. 1931. [2]) K. L. WOLF und O. STRASSER, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 329. 1933. [3]) F. W. KLINGSTEDT, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 125. 1933.

Die Resultate sind in Tabelle 1, die die Werte für die Maxima enthält, sowie in den Kurven im Anhang mitgeteilt.

Tabelle 1.

Substituent	Absorption Obere Zahl: Bandenlage (cm^{-1}), untere Zahl: Intensität (ε)								
F	37550 1650	38350 1525	39300 1120	40300 730					
F, CH_3 *o*-	37250 910	38050 890	38800 590						
F, CH_3 *m*-	37150 1200	37900 —	38300 995	38800 730					
F, CH_3 *p*-	36500 2820	37300 3000	37800 1330	38100 1270	38500 1250	39000 920	39400 720	39850 —	40300 —
Cl	36850 222	37350 150	37750 310	38700 240	39300 183	39800 193	40800 132		
Cl, CH_3 *o*-	36500 365	37600 390	38100 330	38600 308					
Cl, CH_3 *m*-	36500 350	36850 223	37600 380	38400 270					
Cl, CH_3 *p*-	36000 690	36800 550	37050 640	38950 475	39200 —				
Br	36650 155	37100 —	37400 136	37700 243	38050 212	38650 210	39100 —	39650 139	40800 100
Br, CH_3 *o*-	36550 340	37500 420	38400 300						
Br, CH_3 *m*-	36300 340	36900 —	37400 392	38200 325					
Br, CH_3 *p*-	35100 100	36000 670	36700 —	36900 633	37900 425				
J	38800 825								
J, CH_3 *o*-	38300 1130								
J, CH_3 *m*-	36100 600	38450 851							
J, CH_3 *p*-	35700 702	38200 1150							

Diskussion.

Die Diskussion des experimentellen Materials wird natürlich an die Ergebnisse anschliessen müssen, die in der vorhergehenden Mitteilung III erhalten wurden. Die weitere Besprechung gliedert sich in drei Teile, und zwar soll:

1. Das erwähnte Rechenverfahren auf die hier ausgemessenen Spektren, sowie auf von anderer Seite in der Zwischenzeit beigebrachtes Material angewendet werden.

2. Es soll weiter von den bisherigen Resultaten ausgehend versucht werden, die Bandenverschiebung mit anderen physikalischen Daten der Moleküle, und zwar speziell mit dem Dipolmoment, in Zusammenhang zu bringen.

3. Schliesslich soll die Änderung der Spektren nicht wie bisher nur in Reihen stellungsisomerer Körper untersucht werden, sondern es sollen auch die Moleküle mit gleichem geometrischem Bau, aber mit verschiedenen substituierenden Elementen oder Gruppen miteinander verglichen werden. Dabei wird besonderer Wert auf den Gang von Intensität und Feinstruktur zu legen sein.

Es ist beabsichtigt, diesen dritten Abschnitt zu verschieben, bis das in Arbeit befindliche Material über halogensubstituierte Xylole vorliegt.

1. Weitere Anwendungsbeispiele für die „Rechenregel“.

In den Tabellen 2, 3 und 4 ist die Durchrechnung der in dieser Arbeit untersuchten Absorptionsspektren durchgeführt. Die Anordnung und Bedeutung der Zahlen ist dabei die gleiche wie in den Tabellen der Mitteilung III und ohne weiteres aus den Kolonnenüberschriften ersichtlich. Es soll nur bemerkt werden, dass ebenso wie früher durchweg die zweite, starke Bande zur Auswertung herangezogen wurde, dass alle Grössen in Einheiten von 10 cm^{-1} ausgedrückt sind und dass die geklammerten Werte nicht in die Mittelbildung für $\bar{Q}$ einbezogen wurden. Die Chlortoluole wurden nicht mit angeführt, da sie schon auf Grund der Messungen von Wolf und Herold[1]) in

Tabelle 2. Fluortoluole.

	Bandenlage	Verschiebung	Q_F	Berechnete Verschiebung	Δ
F	3835	55	56	63	8
F, CH_3 1,2	3805	85	($Q_{CH_3} = 37$)	—	—
F, CH_3 1,3	3790	100	45	123	23
F, CH_3 1,4	3730	160	90	133	27

$\bar{Q}_F = 63$, $Q_{CH_3,\,o} = 37$.

1) K. L. Wolf und W. Herold, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 201. 1931.

Mitteilung III behandelt worden sind. Bei den Jodtoluolen ist die Lagenbestimmung der Bande infolge ihrer Breite nur sehr ungenau durchführbar. Da ausserdem der Q-Wert von Jod verschwindend klein ist (weniger als 10), wird die vollständige Durchrechnung unmöglich. Aus den mitgeteilten Zahlen für die Verschiebungen, die alle ungefähr dem Wert von Toluol entsprechen, ersieht man jedoch, dass auch diese Resultate mit dem Prinzip des Rechenverfahrens verträglich sind.

Tabelle 3. Bromtoluole.

		Bandenlage	Verschiebung	Q_{Br}	Berechnete Verschiebung	Δ
Br		3774	117	117	116	1
CH_3, Br	1,2	3750	140	($Q_{CH_3} = 40$)	—	—
	1,3	3740	150	102	163	13
	1,4	3690	200	130	186	14

$\overline{Q}_{Br} = 116, \quad \overline{Q}_{CH_3,\,O} = 40.$

Tabelle 4. Jodtoluole.

		Bandenlage	Verschiebung
J		3880	10
CH_3, J	1,2	3830	60
	1,3	3840	50
	1,4	3820	70

Es soll nun zur Erweiterung des behandelten Materials auf die experimentellen Ergebnisse übergegangen werden, die in der letzten Arbeit von K. L. Wolf und O. Strasser[1]) erhalten wurden. Ein grosser Teil der dort mitgeteilten Spektren wurde zwar schon in Mitteilung III rechnerisch behandelt. Einige andere der angeführten Absorptionskurven, und zwar diejenigen der Trimethylderivate und die der Chlorxylole, sollen in späteren Arbeiten in Zusammenhang mit weiteren isomeren Körpern untersucht werden. Es bleiben daher in dieser Mitteilung noch folgende Substanzen zu besprechen: Phenylacetat und Benzoesäuremethylester nebst ihren Homologen, sowie die Derivate, die eine Nitril- oder Isonitrilgruppe enthalten. Es ist von

[1]) K. L. Wolf und O. Strasser, loc. cit. In der Arbeit sind keine Zahlenangaben für die Lage der Maxima enthalten, so dass die verwendeten Werte nur durch Ausmessen der beigegebenen Kurven gewonnen werden konnten.

vornherein nicht wahrscheinlich, dass sich diese Körper mit teilweise recht kompliziert gebauten Liganden der „Rechenregel“ in dem Masse fügen werden, wie der Grossteil der bisher untersuchten Verbindungen mit einfacheren Substituenten. Es zeigt sich auch, dass lediglich Phenylacetat und die Kresylacetate (Tabelle 5) gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung aufweisen, ein Ergebnis, das vielleicht auf einen Zufall zurückzuführen ist.

Tabelle 5. Phenylacetat, Kresylacetat.

		Bandenlage	Verschiebung	Q_{CH_3COO}	Berechnete Verschiebung	$\varDelta$
CH_3COO		3830	60	60	70	+ 10
CH_3COO, CH_3	1, 2	3810	80	($Q_{CH_3} = 17$)	—	—
	1, 3	3770	120	70	121	+ 1
	1, 4	3750	140	70	140	0

$\overline{Q}_{CH_3COO} = 70, \quad Q_{CH_3,\,O} = 17.$

Von der Wiedergabe der Tabellen für die anderen Körper soll abgesehen werden, da die Rechnung hier nicht einmal den Gang der Verschiebung richtig wiedergibt.

Schon die Tatsache, dass bei diesen Verbindungen das Paraderivat mehr gegen Ultraviolett zu absorbiert als die Ortho- und Metaderivate, lässt erkennen, dass das sonst angewendete Rechenverfahren hier zu Fehlresultaten führen muss. Darüber hinaus ergibt die quantitative Behandlung bedeutende Abweichungen von den beobachteten Werten, wenn man die Bandenverschiebung der Ortho- und Metaderivate aus der Verschiebung des Monoderivates bestimmt. Nur die gleiche Lage der Absorptionsbanden bei isomeren, in Ortho- und Metastellung substituierten Molekülen lässt einen Rest der sonst geltenden Gesetzmässigkeiten erkennen. Auf die Besonderheiten der besprochenen Absorptionsspektren, die sich auch in der Intensität und Struktur der Banden ausdrücken, haben bereits Wolf und Strasser auf Grund von qualitativen Regeln hingewiesen.

Zur weiteren Diskussion werden Angaben über möglichst viele Q-Werte benötigt. Um dazu auch die Messungen an denjenigen Molekülen verwenden zu können, die Gruppen von anormalem Verhalten enthalten, soll als der mittlere Q-Wert dieser Gruppen diejenige Zahl angesehen werden, die sich aus der Verschiebung der Ortho- und

Metaderivate errechnet. Diese Festsetzung mag um so berechtigter erscheinen, als durch die angeführten Werte die absolute Lage der Banden auch bei den anderen Isomeren ungefähr richtig wiedergegeben wird, wenn sich auch der Gang der Verschiebung und die genaue Grösse nicht befriedigend darstellen lassen. Die in der geschilderten Art bestimmten Zahlen sind in Tabelle 6 zusammen mit den Q-Werten der „normalen" Liganden enthalten.

2. Die Beziehungen zum Dipolmoment.

Die Möglichkeit der rein geometrischen Berechenbarkeit der Bandenverschiebung bei mehrfach substituierten Benzolen lässt ersehen, dass diese Erscheinung durch zwei getrennte Faktoren beschrieben werden kann. Der eine derselben ist geometrischer Natur, hängt nur von den Lagenbeziehungen am Benzolkern ab und wird von dem verwendeten Rechenschema (bis auf die Ortho- und Paraabweichungen) erfasst. Der andere, der durch die Verschiebung des Monoderivates (gleich dem Q-Wert) repräsentiert wird, ist eine physikalische Grösse und drückt die Wirkung der spezifischen Eigenschaften der Substituenten auf den Chromophor aus. Durch die Auffindung der „Rechenregel" ist dieser Wert zur „spezifischen Verschiebung" geworden und hat an Universalität gewonnen.

Nach unseren Vorstellungen vom Bau der Moleküle und vom Mechanismus der Absorption als Elektronensprung wird man wohl zunächst an eine Beeinflussung auf elektrischem Wege denken.

In einer Mitteilung von G. Scheibe und E. Lederle[1]) wird für die Verschiebung der Absorptionsbanden durch Lösungsmittel das elektrische Feld der Lösungsmittelmoleküle verantwortlich gemacht. Die Verschiebung wird als eine Art Stark-Effekt gedeutet und dementsprechend dem Quadrat des Feldes proportional erwartet. Da der Träger des Feldes das elektrische Moment des Moleküls ist, und Feld und Moment gerade so wie Feld und Ladung linear voneinander abhängen, so sollte die Bandenverschiebung proportional dem Quadrat des Dipolmomentes sein. An einen ähnlichen Effekt mag man nun auch bei der Beeinflussung der Benzolabsorption durch substituierende Atome oder Gruppen denken, wenn es sich auch hier insofern um einen anderen Vorgang handelt, als der Chromophor selbst ein Teil der das Moment bedingenden Ladungen ist. Sieht man davon

[1]) G. Scheibe und E. Lederle, Z. physikal. Ch. (B) 6, 247. 1929.

zunächst ab, so sollte eine lineare Beziehung zwischen dem Q-Wert und dem Quadrat des Dipolmomentes (μ) bestehen. In Fig. 1, die sich auf Angaben der Tabelle 6 stützt, ist dementsprechend $\pm\sqrt{Q}$ gegen μ aufgetragen, so dass bei Gültigkeit der obigen Überlegungen die Punkte der einzelnen Liganden auf eine Gerade angeordnet sein sollten.

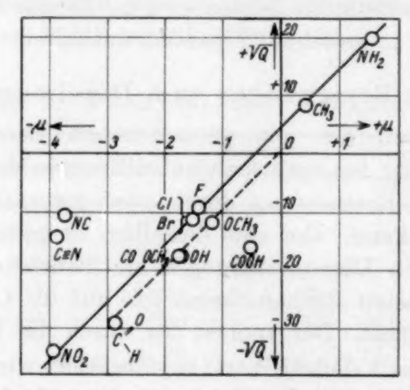


Fig. 1. Zusammenhang zwischen Dipol und Absorption.

Tabelle 6. Dipolmomente der Q-Werte.

Substituent	$\mu \cdot 10^{18}$	Q	Substituent	$\mu \cdot 10^{18}$	Q
NH_2	+ 15·2 [2]	400 [5]	NO_2	− 3·97 [1]	1100 [7]
CH_3	+ 0·39 [1]	70 [5]	CN	− 3·91 [4]	220 [6]
F	− 1·45 [4]	60 [6]	NC	− 3·49 [4]	110 [6]
Cl	− 1·56 [1]	113 [5]	OCH_3	− 1·23 [4]	130 [5]
Br	− 1·53 [1]	117 [6]	$COOH$	− 0·56 [4]	250 [8]
OH	− 1·74 [4]	174 [5]	CHO	− 2·75 [3]	865 [9]
$COOCH_3$ . . .	− 1·8 [3]	304 [6]			

Die graphische Darstellung zeigt nun, dass statt dessen die meisten Punkte auf zwei parallele Geraden zu liegen kommen, die nicht durch den Nullpunkt gehen. Zu der einen Linie (vollgezeichnet) gehören Werte, welche von substituierenden einzelnen Atomen oder von solchen

[1]) L. Tiganik, I: Z. physikal. Ch. (B) **13**, 425. 1931. [2]) L. Tiganik, II: Z. physikal. Ch. (B) **14**, 135. 1931. [3]) P. Debye, Polare Molekeln, 1929. [4]) P. Debye, Ergänzungstabelle 1931. [5]) H. Conrad-Billroth, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 227. 1933. [6]) Diese Arbeit. [7]) K. L. Wolf und W. Herold, loc. cit. (aus dem Monoderivat, 1. Bande). [8]) H. Conrad-Billroth, Unveröffentlichte Messung von Benzoesäure in Hexan. [9]) V. Henri, Etudes de Photochimie 1919 (Alkohollösung) (1. Bande).

Gruppen herrühren, die wegen ihres symmetrischen Baues ein Dipolmoment aufweisen, das die Richtung auf den Benzolmittelpunkt zu (oder von ihm weg) haben wird. Auf der gestrichelten Geraden dagegen liegen die Punkte derjenigen Liganden, bei denen infolge der Winkelung am *C*- oder *O*-Atom das Dipolmoment gegen die Richtung zum Benzolkern geneigt ist.

Die Beziehung dieser Erscheinungen zum Aufbau der untersuchten Moleküle wird später unter Bezugnahme auf die weiter oben stehenden Überlegungen besprochen werden. Hier sollen zunächst noch einige Bemerkungen zur Figur und zu einigen der verwendeten Werte Platz finden, wobei speziell auch diejenigen Liganden behandelt werden sollen, die von den gefundenen Gesetzmässigkeiten starke Abweichungen zeigen.

Zur Figur ist zu sagen, dass die Kreise um die einzelnen Punkte ungefähr dem Messfehlerbereich entsprechen, welcher mit $\pm 30\ \mathrm{cm}^{-1}$ für Q und $\pm 0{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$ Einheiten für μ in Anbetracht des heterogenen Materials sicher nicht zu gross gewählt ist.

Nitrobenzol und Benzaldehyd besitzen in ihren Spektren je drei Banden, von denen nicht von vornherein angegeben werden kann, welche dem Benzolkern und welche dem NO_2- bzw. CO-Chromophor zuzuordnen sind. In der Tabelle und in der Figur wurden die am weitesten gegen lange Wellen zu gelegenen Absorptionsstellen verwendet, bei denen allerdings infolge des Zusammenfliessens mit der nächsten, höheren Bande keine genaue Lagenangabe möglich ist. Die trotzdem erzielte gute Übereinstimmung mag als Hinweis dafür gelten, dass die benutzten Resonanzstellen tatsächlich zum Benzolkern gehören.

Warum CN und NC so weit herausfallen, lässt sich zwar vorläufig nicht erklären, doch sei an das Versagen der geometrischen Addition bei diesen Körpern erinnert. Für $COOH$ schwanken die in der Literatur angegebenen Dipolwerte zwischen 1 und 0·56, so dass zu vermuten ist, dass die Zahlen durch Assoziation oder ähnliche Vorgänge gefälscht sein dürften.

Die Besprechung der Beziehungen zwischen den Ergebnissen der Fig. 1 und den Resultaten der Überlegungen über den Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Bandenverschiebung soll zunächst unter Beschränkung auf symmetrische Liganden durchgeführt werden. Bei diesen Gruppen wird die geforderte lineare Beziehung zwischen μ und $\sqrt{Q}$ durch die gemessenen Werte gut erfüllt, und es ist nur noch

zu erklären, warum die Gerade nicht durch den Nullpunkt geht. Diese Erscheinung könnte etwa die Folge einer unrichtigen Wahl der Benzolnullstelle sein, doch scheint diese Erklärung im Hinblick auf deren oft erwiesene Brauchbarkeit bei der geometrischen Addition nicht zuzutreffen.

Man muss daher annehmen, dass das Dipolmoment um einen konstanten Betrag zu niedrig angegeben ist. Als Grund dafür könnte folgendes angeführt werden. Die Messung des elektrischen Momentes ergibt einen Summenwert über das ganze Molekül; für die Absorption dagegen kommt es ja wohl auf die einzelnen Momente der Substituenten an, wie man am besten am Paraderivat ersieht, bei dem für die Momentmessung im allgemeinen eine Differenz, für die Absorption dagegen eine Summe massgebend ist. Das Dipolmoment eines monosubstituierten Benzols wird sich nun zusammensetzen aus dem Moment des Substituenten und aus demjenigen des zu ihm paraständigen H-Atoms, für das ja eine Kompensation durch ein symmetrisch gelegenes gleichartiges Atom fehlt. Es ist also das für die Bandenverschiebung massgebende Moment um den Wert einer $C-H$-Bindung höher, als das der Messung allein zugängliche Gesamtmoment des Moleküls. Tatsächlich schneidet auch die Gerade der symmetrischen Liganden die Abszissenachse bei $-0{\cdot}4$, ein Wert, der von der zu erwartenden Grösse ist.

Wenn man die Ergebnisse dieser Überlegung nun auch auf die gewinkelten Substituenten anwenden will, wird man natürlich nicht den ganzen Betrag des elektrischen Momentes von $C-H$ in Abzug bringen dürfen, sondern nur seine Projektion auf die Dipolachse. Unter der Annahme eines Winkels von 110° zwischen der Richtung des Dipolmomentes und der „Para“-Achse des Benzols kommt man zu einem Wert von $-0{\cdot}12$ Einheiten (berechnet als $0{\cdot}4 \cos 70°$) für die Differenz zwischen dem gemessenen und dem optisch wirksamen Moment, womit man, wie aus der graphischen Darstellung zu erkennen ist, den Tatsachen gerecht werden kann.

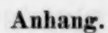
Die letzte Überlegung setzt voraus, dass für die Bandenverschiebung der Momentwert des Liganden direkt massgebend ist. Dies steht im Widerspruch mit den anfangs durchgeführten Überlegungen, wonach das elektrische Feld die eigentlich beeinflussende Grösse sein soll. Das Feld eines Dipols ist ja nicht kugelsymmetrisch wie das einer Punktladung, sondern in jeder Richtung verschieden gross und in der Richtung der Momentachse am grössten. Infolgedessen sollten

den gewinkelten Liganden durchwegs kleinere Q-Werte entsprechen als den zentrisch gerichteten und darüber hinaus ihre Punkte in der Figur eine anders geneigte Gerade ergeben, da auch der Proportionalitätsfaktor, der die Beziehung zwischen dem Dipol und dem Feld (in einer bestimmten Richtung) regelt, bei der Winkelung ein anderer wird. Das Nichtzutreffen dieser Forderungen legt die Vermutung nahe, dass die Ladung des Substituenten und nicht sein Dipolmoment die eigentliche massgebende Grösse ist, es also etwa auf die Differenz der Ladung der beeinflussenden Gruppe und des Kernes ankommt. Für diesen Wert kann man ja das Dipolmoment als Mass betrachten, wenn man von der Verschiedenheit der Atomabstände absieht.

Es soll hier noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei den gewinkelten Substituenten sehr unübersichtliche Verhältnisse vorliegen und daher Schwierigkeiten bei der Vorstellung und Deutung der Erscheinungen auftreten, deren Natur durch Hinweis auf den komplizierten geometrischen Aufbau der Moleküle und auf die freie Drehbarkeit der Gruppen angedeutet sein möge. Dazu kommt noch, dass nicht sehr viel experimentelles Material vorliegt, so dass z. B. die gestrichelte Gerade in Fig. 1 nur wenig sichere Punkte enthält. Aus diesen Gründen wird man die an diesen Körpern gewonnenen Ergebnisse bezüglich ihrer Sicherheit nicht überschätzen dürfen und ihnen mehr den Charakter von Vermutungen als den von Folgerungen zusprechen müssen.

Zusammenfassung.

Es werden die Spektren sämtlicher Monohalogenderivate des Benzols, sowie die der Halogentoluole mitgeteilt. An Hand dieses Materials, sowie der Ergebnisse einer Arbeit von Wolf und Strasser, wird die in Mitteilung III gegebene „Rechenregel“ neuerdings geprüft, wobei die Q-Werte einer Reihe neuer Liganden bestimmt werden. Bei den Molekülen, die Nitril- oder Isonitrilgruppen enthalten, sowie bei den Benzoe- und Tolylsäuremethylestern versagt die geometrische Addition. Es wird weiter der Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Verschiebung des Monoderivates (Q-Wert) untersucht und nach einer Anregung aus einer Mitteilung von Scheibe und Lederle die letztere Grösse dem Quadrat des Momentes proportional gesetzt. Die von dieser Darstellung auftretenden Abweichungen werden ausführlich diskutiert.



Anhang.

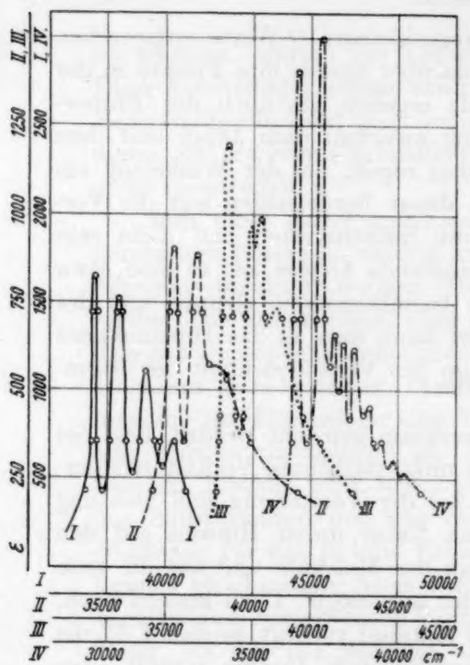


Fig. 2. Fluorbenzol und Fluortoluole. I = Mono. II = Ortho. III = Meta. IV = Para.

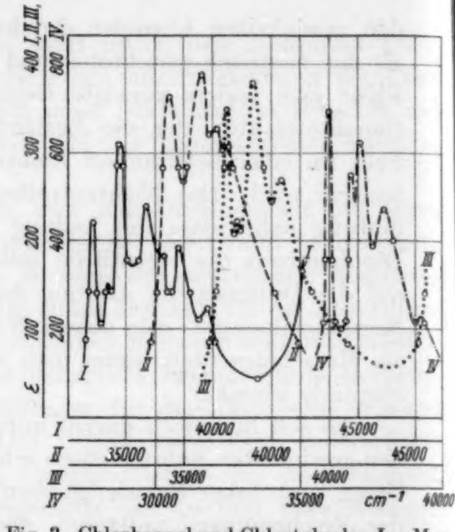


Fig. 3. Chlorbenzol und Chlortoluole. I = Mono. II = Ortho. III = Meta. IV = Para.

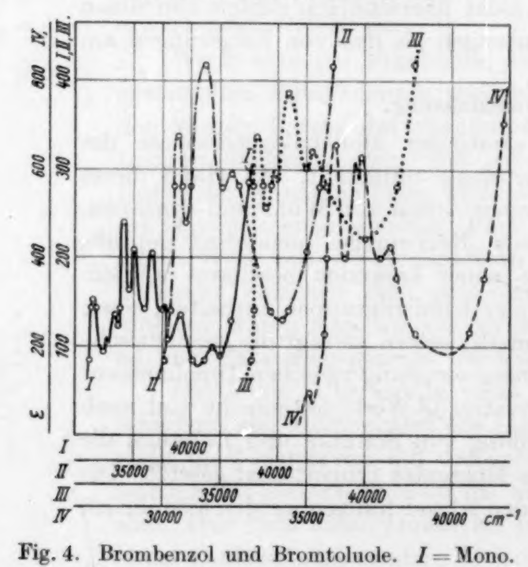


Fig. 4. Brombenzol und Bromtoluole. I = Mono. II = Ortho. III = Meta. IV = Para.

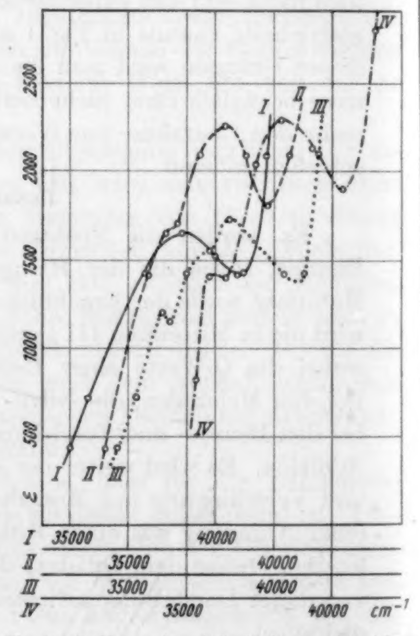


Fig. 5. Jodbenzol und Jodtoluole. I = Mono. II = Ortho. III = Meta. IV = Para.

Über die Isolierung von freien Phenylradikalen bei der Reaktion von *Na*-Dampf mit Brombenzol.

Von

E. Horn und M. Polanyi.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 15. 12. 33.)

Nachweis der Existenz freier gasförmiger Phenylradikale.

Die in der vorangehenden Arbeit beschriebene Methode, nämlich die bei der Reaktion von *Na*-Dampf mit C_2H_5Br entstehenden C_2H_5-Radikale durch Joddampf nachzuweisen, haben wir nun auch zum Nachweis der C_6H_5-Radikale, die sich bei der Umsetzung von *Na*-Dampf mit C_6H_5Br bilden, angewendet. Im einzelnen wurde so gearbeitet wie bei den in der Tabelle 5 der vorangehenden Arbeit verzeichneten Versuchen.

Da wir bei den angewendeten Temperaturen keine Zersetzungserscheinungen wahrnehmen konnten, und auch der in einer späteren Arbeit noch mitzuteilende Nachweis erbracht werden konnte, dass das umgesetzte C_6H_5Br fast vollständig (bis zu 91%) als Diphenyl auftritt und wir ferner aliphatische Jodverbindungen nicht nachweisen konnten, so haben wir das ganze organisch gebundene Jod, das sich in den Reaktionsprodukten vorfand, als an C_6H_5 gebunden betrachtet.

Die Entbindung des Jods erfolgte in alkoholischer Lösung mit metallischem *Na*. Im übrigen war die Bestimmung genau dieselbe wie beim CH_3J und C_2H_5J. Die Genauigkeit der Analysenmethode wurde in besonderen Versuchen zu $\pm 5\%$ gefunden.

Die Tabelle 1 (in deren Überschrift alle weiteren Einzelheiten angegeben sind) zeigt, dass die Ausbeute an freiem Phenyl bis zu 2% beträgt. Bei Steigerung des *Na*-Partialdruckes und der Temperatur ist eine fallende Tendenz der Ausbeute vorhanden.

Die in der vorangehenden Mitteilung vorgeschlagene Erklärung dieser Erscheinung durch eine bimolekulare Reaktion der freien Radikale erhält hier eine weitere Stütze durch den bereits erwähnten Umstand, dass wir die fast quantitative Bildung des dimeren Produktes nachweisen konnten.

Tabelle 1. Nachweis der freien C_6H_5-Radikale durch Reaktion mit Joddampf. Trägergas N_2. Abstand der Düsen D_1 und D_2: 5·5 cm. Flammenlänge etwa 4 cm. N_2-Druck im Rohr 6·9 mm (im Mittel). Lineare Strömungsgeschwindigkeit: 30 m/sec (im Mittel). Partialdruck von J_2 im Raum II: 0·03 mm (im Mittel).

Versuch Nr.	Gesamte Zirkulationsgeschwindigkeit Mol/sec · 10^4	Über das Na strömen Mol N_2/sec · 10^4	Temperatur in ° C	Partialdruck des Na · 10^3	Partialdruck v. C_6H_5Br in mm	Versuchsdauer in Sekunden	Umgesetzte Menge Na in Millimol	Gefundene Menge C_6H_5J in Millimol	Ausbeute in %
1	2·23	1·07	230	0·673	0·03	14 400	0·155	0·0028	1·8
2	2·45	1·03	248	1·70	0·06	14 400	0·366	0·0051	1·4
3	2·39	0·97	250	1·80	0·06	14 400	0·37	0·0063	1·7
6	2·28	0·93	250	1·80	0·06	14 400	0·34	0·0051	1·5
7	2·31	0·91	252	1·90	0·06	14 400	0·378	0·0061	1·6
4	2·19	0·98	265	3·40	0·09	12 600	0·607	0·0055	0·9
8	2·22	0·89	274	4·93	0·12	12 600	0·825	0·0049	0·6
9	2·47	0·96	275	5·14	0·12	12 600	0·956	0·0076	0·8
5	2·35	0·88	285	7·15	0·17	10 800	1·05	0·0053	0·5

Über die gegenseitige Austauschbarkeit der Wasserstoffatome des Wassers und Acetons.

Von

Karl Schwarz und Herbert Steiner.

(Eingegangen am 28. 12. 33.)

Es wird gezeigt, dass die Wasserstoffatome des Acetons mit denen des Wassers in alkalischer Lösung rasch in Austausch treten. Es ist wahrscheinlich, dass die Reaktion über eine wiederholte Keto-Enol- und Enol-Keto-Umlagerung verläuft.

Für präparative Arbeiten, die das Ziel haben, organische Substanzen herzustellen, in denen bestimmte Wasserstoffatome durch das Isotop mit der Masse 2 ersetzt sind, ist die Frage von Bedeutung, inwieweit überhaupt die Wasserstoffatome organischer Verbindungen mit denen des Lösungsmittels, insbesondere des Wassers, in Austausch treten können. Im allgemeinen wird man erwarten, dass alle ionisierbaren, also Hydroxyl- und Carboxylwasserstoffatome leicht und rasch austauschen, während dies bei den an Kohlenstoff gebundenen Atomen kaum der Fall sein wird. Bei an 3-wertigen Stickstoff gebundenem Wasserstoff ist Austausch nach folgendem Schema zu erwarten:

$$R-N\begin{array}{l}\diagup H^1\\ \diagdown H^1\end{array} + H^{2+} \rightleftarrows \left(R-N\begin{array}{l}\diagup H^1\\ - H^1\\ \diagdown H^2\end{array}\right)^+ \rightleftarrows R-N\begin{array}{l}\diagup H^1\\ \diagdown H^2\end{array} + H^{1+}$$

$$R-N\begin{array}{l}\diagup H^1\\ \diagdown H^2\end{array} + H^{2+} \rightleftarrows \left(R-N\begin{array}{l}\diagup H^1\\ - H^2\\ \diagdown H^2\end{array}\right)^+ \rightleftarrows R-N\begin{array}{l}\diagup H^2\\ \diagdown H^2\end{array} + H^{1+}.$$

K. F. Bonhoeffer und G. W. Brown[1]) haben nun tatsächlich gefunden, dass beim Auflösen von gewöhnlichem Rohrzucker in angereichertem „schwerem“ Wasser etwas weniger als die Hälfte der Wasserstoffatome des Zuckers mit denen des Wassers in Austausch steht. Das entspricht ungefähr der als Hydroxyl vorhandenen Menge Wasserstoff.

Bei den Untersuchungen mit Ammoniumchlorid fanden die genannten Forscher, dass praktisch alle Wasserstoffatome in Austausch traten.

---

1) K. F. Bonhoeffer und G. W. Brown, Z. physikal. Ch. (B) **23**, 171. 1933.

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse, wenn die betrachtete organische Substanz in mehreren tautomeren Formen auftreten kann. Ein typischer solcher Fall tritt bei der Keto-Enol-Tautomerie auf. Die Ketoform etwa des Acetons wird keinen Austausch zeigen. Die Enolform die ja ein an Sauerstoff gebundenes Wasserstoffatom besitzt, wird sehr rasch in Austausch treten. Das so gebildete „schwere" Enol kann sich in schweres Keton umlagern. Dieses kann sich wieder in das Enol umlagern, wobei jedoch das schwere Isotop an Kohlenstoff gebunden bleiben kann. Der Prozess wird sich solange wiederholen, bis alle Wasserstoffatome ausgetauscht haben, bzw. das Austauschgleichgewicht erreicht ist.

$$(H^1)_3 C - CO - C (H^1)_3 \longrightarrow H^1_2 C = C(O-H^1) - CH^1_3 \xrightarrow[H^{2+}]{OH^{2-}} H^1_2 = C(OH^2) - CH^1_3 \longrightarrow$$

$$(H^1)_2(H^2) C - CO - C (H^1)_3 \longrightarrow (H^1)(H^2) C = C(O-H^1) - C (H^1)_3 \xrightarrow[OH^{2-}]{H^{2+}} (H^1)(H^2) C = C(OH^2) - C (H^1)_3 \text{ usw.}$$

Wir haben nun experimentell diese Austauschbarkeit der Wasserstoffatome des Acetons untersucht. Wir haben zu diesen Untersuchungen am schweren Isotopen angereichertes Wasser, das nach der bekannten Methode von Urey, Washburn und Lewis[1]) durch Elektrolyse hergestellt war, verwendet. Wir möchten es nicht verabsäumen auch an dieser Stelle der Gemeinde Wien, Städtisches Elektrizitätswerk, die uns in grosszügiger Weise die zu diesen Untersuchungen notwenige elektrische Energie kostenlos zur Verfügung stellte, unseren Dank auszusprechen.

Die Versuche wurden folgendermassen durchgeführt: Je 2 cm³ Aceton und Wasser von der Dichte 1·0086 wurden gemischt und

a) 10 Minuten stehen gelassen (Zimmertemperatur),
b) 48 Stunden stehen gelassen (Zimmertemperatur),
c) 12 Stunden gekocht.

Danach wurde aus dem Gemisch das Aceton durch sechsmaliges Ausschütteln mit je 10 cm³ Benzol entfernt und die Dichte des ver-

[1]) Urey, Brickwedde und Murphy, Physic. Rev. **39**, 165. 1932. Urey, Washburn, Pr. Nat. Acad. Washington **18**, 536. 1932. G. N. Lewis und Macdonald, J. chem. Physics **1**, 431. 1933.

bleibenden Wassers gemessen. Zuvor hatten wir uns überzeugt, dass die Methode sauber genug arbeitete.

d) Aus weiteren 4 cm³ angereicherten Wassers wurde 0·6 norm. Natronlauge hergestellt. Davon wurden 2 cm³ mit 2 cm³ Aceton vermischt und 18 Stunden stehen gelassen (Zimmertemperatur). Nachher wurde, wie oben beschrieben, das Aceton entfernt, das Wasser von der Lauge im Vakuum abdestilliert und die Dichte gemessen. Von den restlichen 2 cm³ Lauge wurde das Wasser ebenfalls abdestilliert und die ja durch die Verdünnung mit Lauge veränderte Dichte gemessen. Im Wasser verbleibende Reste von Benzol wurden bei allen Untersuchungen durch kurzes Aufsieden im Vakuum entfernt.

Es wurde gefunden:

1. Blindversuch: 2 cm³ gewöhnliches Wasser mit 2 cm³ Aceton vermischt und sechsmal mit Benzol ausgeschüttelt.
   Dichte des Wassers vor Versuch: 1·0000.
   Dichte des Wassers nach Versuch: 0·9996.
2. 2 cm³ „schweres" Wasser mit 2 cm³ Aceton 10 Minuten gestanden.
   Dichte vor Versuch: 1·0086.
   Dichte nach Versuch: 1·0084.
3. 2 cm³ Wasser, 2 cm³ Aceton 48 Stunden gestanden.
   Dichte vor Versuch: 1·0086.
   Dichte nach Versuch: 1·0084.
4. Wie voriger Versuch, 12 Stunden zum Sieden erhitzt.
   Dichte vor Versuch: 1·0086.
   Dichte nach Versuch: 1·0082.
5. 2 cm² „schwere" Lauge 0·6 norm. mit 2 cm² Aceton 18 Stunden gestanden.

Dichte des von der Lauge abdestillierten Wassers: 1·0070.
Dichte des mit Aceton gestandenen, abdestillierten Wassers: 1·0044.

Die Versuche zeigen, dass bei Verwendung reinen Wassers selbst bei 12stündigem Erhitzen auf Siedetemperatur kein messbarer Austausch von Wasserstoffatomen stattfindet. Wohl aber tritt in alkalischer Lösung weitgehender Austausch ein. Einem vollständigen Austausch aller 6 Wasserstoffatome des Acetons hätte eine Dichte des verbleibenden Wassers von 1·0038 entsprochen. Wir sind jedenfalls der Ansicht, dass alle 6 Wasserstoffatome austauschbar sind. Ob die

kleine Abweichung auf unvollständige Einstellung des Gleichgewichtes oder etwas verschiedene Affinitäten der beiden Isotopen zurückzuführen ist, scheint noch ungewiss.

Dass der Austausch nur in alkalischer Lösung vor sich geht, stimmt mit Versuchen von LAPWORTH[1]) überein, der zeigte, dass die Halogenierung des Acetons nur in saurer oder alkalischer Lösung rasch vor sich geht. Da sich ausserdem diese Reaktion als monomolekular verlaufend erwies, ist anzunehmen, dass der rasch verlaufenden Halogenierung eine langsam verlaufende Umlagerung des Acetons in die Enolform vorausgehe, die durch Säuren und durch Basen katalysiert wird. Wir glauben, dass der eingangs beschriebene Reaktionsmechanismus tatsächlich für den Austauschvorgang bei Ketonen massgebend sei.

Zusammenfassung.

Beim Vermischen von an schweren Isotopen angereichertem Wasser mit Aceton tritt weder bei 48stündigem Stehen noch bei 12stündigem Kochen des Gemisches ein nachweisbarer Austausch der Wasserstoffatome ein.

Hingegen treten beim Stehen mit 0·6 norm. „schwerer“ Natronlauge bereits in 18 Stunden praktisch alle 6 Wasserstoffatome in Austausch. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieser Austausch über eine wiederholte Keto-Enol- und Enol-Keto-Umlagerung vor sich geht.

[1]) LAPWORTH, Pr. chem. Soc. **19**, 188. 1903.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

(Vorläufige Mitteilung.)

Induktionen im Benzolmolekül.

Von

E. Næshagen.

(Eingegangen am 3. 11. 33.)

Es wird durch Dipolmessungen an einfach substituierten Diphenylderivaten gezeigt, dass Induktionen im Benzolmolekül auftreten.

Wie J. J. Thomson[1]) zuerst zeigte, kann das Dipolmoment einer Verbindung durch vektorielle Zusammensetzung der Einzelmomente berechnet werden. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentell gefundenen Werten ist am besten für para- und metasubstituierte Benzoldiderivate, am schlechtesten für Orthodiderivate. Die Ursache der Nichtübereinstimmung wird durch „Raumbeanspruchung“ und Induktion erklärt.

Die „Orthoeffekte“ sind beträchtlich. Die Abweichungen für Meta- und Paraderivate sind kleiner, aber doch merkbar. Im Falle des *p*-Nitranilins ist die Abweichung zwischen dem berechneten und dem beobachteten Werte besonders gross. Dies deutet auf eine Induktion, weil wegen des grossen Abstandes der polaren Gruppen von einem „Raumbeanspruchungseffekt“ keine Rede sein kann.

Wird ein *H*-Atom eines monosubstituierten Benzols durch die Phenylgruppe ersetzt, so muss im Falle eines Induktionseffektes wegen der erhöhten Polarisierbarkeit der Phenylgruppe gegenüber dem *H*-Atom eine Änderung des Momentes eintreten, und diese Änderung wird von der Lage der Phenylgruppe relativ zur polaren Gruppe abhängen.

Schon Weissberger und Sängewald[2]) weisen darauf hin, dass die Lage der polaren Gruppe im Diphenyl einen merkbaren Einfluss auf das Moment hat.

Zur Entscheidung der Frage, ob Induktionen vorhanden sind oder nicht, eignet sich am besten Nitrobenzol und die drei Nitrodiphenyle,

---

[1]) J. J. Thomson, Phil. Mag. **46**, 513. 1923. [2]) A. Weissberger und R. Sängewald, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 153. 1933.

weil, wie in einer früheren Arbeit[1]) gezeigt wurde, die Nitrogruppe einen besonders grossen „Orthoeffekt" zeigt. Das Resultat der Messungen aus benzolischer Lösung der vier genannten Verbindungen ist in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nitrobenzol . . .	4·03 *D*
p-Nitrodiphenyl .	4·28 „
m-Nitrodiphenyl .	3·90 „
o-Nitrodiphenyl .	3·79 „

Wenn die Nitrogruppe im Phenyl ein Moment erzeugt hat, muss *p*-Nitrodiphenyl ein grösseres und *m*- und *o*-Nitrodiphenyl ein kleineres Moment als Nitrobenzol aufweisen, was in bester Übereinstimmung mit den gefundenen Werten steht[2]). Dies darf daher als ein sicherer Beweis für eine durch die Nitrogruppe erzeugte Induktion gelten.

Messungen an Chlor- und Aminodiphenylen zeigen, dass auch für diese Verbindungen die Orthoderivate ein kleineres und die Paraderivate ein grösseres Moment als die entsprechenden Monoderivate des Benzols aufweisen. Die Abweichungen sind aber kleiner, wie man auch erwarten muss.

Die Messungen sind in der Tabelle 2 aufgeführt:

Tabelle 2.

Chlorbenzol . . .	1·53 *D*
p-Chlordiphenyl .	1·63 „
o-Chlordiphenyl .	1·44 „
Anilin[3])	1·55 „
p-Aminodiphenyl .	1·73 „
o-Aminodiphenyl .	1·42 „

Die Präparate sind in üblicher Weise gereinigt worden, bis einwandfreie Schmelz- bzw. Siedepunkte erhalten worden waren. Die Apparatur ist die früher beschriebene[4]).

Die Messungsbelege für die Angaben der Tabelle 1 und 2 sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) O. Hassel und E. Næshagen, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 79. 1931. [2]) Der kleine Anwachs der Atompolarisation bei der Einführung einer Phenylgruppe statt des *H*-Atoms (O. Fuchs und H. L. Donle, Z. physikal. Ch. [B] **22**, 1. 1933) ist nicht berücksichtigt. [3]) O. Hassel und A. H. Uhl, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 193. 1930. [4]) O. Hassel und E. Næshagen, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 434. 1932.

Molarität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
		Nitrobenzol.			
0·00501	0·0105	2·3056	0·30323	0·00001	343·6
0·00635	0·0132	2·3083	0·30367	0·00001	337·0
0·00953	0·0198	2·3149	0·30473	0·00002	334·7
0·01145	0·0233	2·3184	0·30530	0·00002	331·8
0·01193	0·0241	2·3192	0·30543	0·00002	326·1
0·01669	0·0333	2·3284	0·30690	0·00003	324·1
0·02075	0·0412	2·3363	0·30817	0·00004	322·4
0·02396	0·0468	2·3419	0·30906	0·00005	316·8
0·02503	0·0485	2·3436	0·30933	0·00005	314·0
0·04792	0·0926	2·3877	0·31627	0·00010	309·9
		$P^{\infty}_{A+O} = 345.$	$\mu = 4·03\ D.$		
		p-Nitrodiphenyl.			
0·008810	0·0222	2·3173	0·30512	0·00011	396·1
0·01468	0·0353	2·3304	0·30722	0·00018	376·0
0·02203	0·0537	2·3488	0·31015	0·00027	379·5
0·03393	0·0821	2·3772	0·3146	0·00040	374·3
0·04405	0·1066	2·4017	0·31845	0·00054	372·1
0·05201	0·1260	2·4211	0·3214	0·00060	371·1
0·06710	0·1624	2·4575	0·3270	0·00070	369·6
		$P^{\infty}_{A+O} = 390.$	$\mu = 4·28\ D.$		
		m-Nitrodiphenyl.			
0·00704	0·0147	2·3098	0·30391	0·00013	321·0
0·01174	0·0243	2·3194	0·30546	0·00022	316·9
0·01761	0·0364	2·3315	0·30740	0·00033	315·2
0·03522	0·0719	2·3670	0·31303	0·00066	308·1
		$P^{\infty}_{A+O} = 323.$	$\mu = 3·90\ D.$		
		o-Nitrodiphenyl.			
0·00499	0·0093	2·3044	0·30304	0·00003	298·6
0·00832	0·0157	2·3108	0·30407	0·00006	299·3
0·01248	0·0235	2·3186	0·30533	0·00009	298·1
0·02497	0·0469	2·3420	0·30907	0·00018	295·2
		$P^{\infty}_{A+O} = 305.$	$\mu = 3·79\ D.$		
		Chlorbenzol.			
0·03085	0·0096	2·3047	0·30309	0·00003	49·9
0·05142	0·0159	2·3110	0·30411	0·00005	49·4
0·07713	0·0240	2·3191	0·30541	0·00007	49·5
0·15426	0·0472	2·3423	0·30912	0·00014	48·4
		$P^{\infty}_{A+O} = 50.$	$\mu = 1·53\ D.$		
		p-Chlordiphenyl.			
0·01529	0·0060	2·3011	0·30250	0·00014	54·9
0·02539	0·0098	2·3049	0·30312	0·00023	54·0
0·03824	0·0146	2·3097	0·30390	0·00035	53·1
0·07647	0·0292	2·3243	0·30625	0·00070	52·7
		$P^{\infty}_{A+O} = 56.$	$\mu = 1·63\ D.$		

Molarität	$\Delta \varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
		p-Aminodiphenyl.			
0·01667	0·0078	2·3029	0·30280	0·00021	64·2
0·02778	0·0132	2·3083	0·30367	0·00036	64·4
0·04167	0·0200	2·3151	0·30477	0·00054	65·0
0·08334	0·0404	2·3355	0·30804	0·00107	65·4
		$P^{\infty}_{A+O} = 64.$	$\mu = 1·73\ D.$		
		o-Chlordiphenyl.			
0·01322	0·0042	2·2993	0·30221	0·00011	43·9
0·02203	0·0069	2·3020	0·30265	0·00019	42·7
0·03305	0·0103	2·3054	0·30320	0·00029	42·1
0·06610	0·0205	2·3156	0·30485	0·00058	41·6
		$P^{\infty}_{A+O} = 44.$	$\mu = 1·44\ D.$		
		o-Aminodiphenyl.			
0·02095	0·0067	2·3018	0·30262	0·00023	41·5
0·03142	0·0099	2·3050	0·30315	0·00035	40·4
0·06284	0·0194	2·3145	0·30467	0·00069	39·1
		$P^{\infty}_{A+O} = 43.$	$\mu = 1·42\ D.$		

Oslo, Chemisches Institut der Universität.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus Chloroform und Chlor im Licht.

Von

Hans-Joachim Schumacher und Kurt Wolff.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 1. 34.)

Es wird die photochemische Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus Chloroform und Chlor in der Gasphase bei Temperaturen zwischen 50° und 70° C untersucht. Es wird ein Geschwindigkeitsgesetz aufgefunden, welches den gesamten Reaktionsverlauf wiedergibt und ein Reaktionsschema angegeben, welches zwanglos zu diesem Gesetz führt. Die einzelnen Reaktionen werden besprochen und ihre Geschwindigkeitskonstanten berechnet.

Einleitung.

Es liegen bisher zwei Arbeiten vor, die in naher Beziehung zu obigem Thema stehen und deren Resultate infolgedessen hier kurz zu erörtern sind. Die eine Arbeit von Coehn und Cordes[1]) behandelt die Chlorierung von Methan im Licht, die andere von Schwab und Heyde[2]) die Kinetik der photochemischen Chlororformchlorierung in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff.

Coehn und Cordes stellten fest, dass unter ihren Bedingungen — sie arbeiteten bei Atmosphärendruck und bei Temperaturen von 100° bis 170° C — die Reaktion eine Kettenreaktion ist mit einer Quantenausbeute von 10^3 bis 10^4 Mol/E. Als Lichtquelle diente ihnen eine Quarzquecksilberlampe, deren einzelne Linien sie durch einen Quarzmonochromator aussonderten. Die eigentlichen Messungen wurden mit der Linie 4358 Å ausgeführt. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Quantenausbeute im Ultraviolett die gleiche war wie im Blau. Sie fanden ferner, dass bei der Chlorierung lediglich CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4 auftreten, nicht aber C_2Cl_6 und andere Chlorierungsprodukte, und dass die Reaktion durch Verunreinigungen stark gehemmt wird, was sich durch gelegentliches Auftreten einer Induktionsperiode kenntlich macht.

---

1) A. Coehn und H. Cordes, Z. physikal. Ch. (B) 9, 1. 1930. 2) G.-M. Schwab und U. Heyde, Z. physikal. Ch. (B) 8, 147. 1930.

Sie untersuchten ferner die Teilreaktionen $CH_3Cl + Cl_2$, $CH_2Cl_2 + Cl_2$ und $CHCl_3 + Cl_2$ getrennt voneinander und fanden hierbei, dass bei allen dreien die Quantenausbeute zu Beginn der Reaktion annähernd die gleiche war. Während sie aber in den ersten beiden Fällen mit dem Fortgang der Reaktion stark absinkt — Verfasser schreiben dies dem hemmenden Einfluss des bei der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoffes zu — bleibt sie bei der Chloroformchlorierung konstant. Sie beträgt hier bei 170° C, bei einer absorbierten Lichtmenge von $2 \cdot 10^{14}$ $h\nu$/sec in einem Volumen von etwa 250 cm³ und einem Chloroform- und Chlordruck von je etwa $^1/_2$ Atm. $2{\cdot}4 \cdot 10^3$ Mol/E. Etwas abgeschwächt wird die Überzeugungskraft ihrer Resultate dadurch, dass weder Chloroform- noch Chlorkonzentration noch Lichtintensität geändert wurden, dass kein Chlorwasserstoff und kein Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt und die Versuche nur bis zu einem geringen Umsatz durchgeführt wurden.

Immerhin scheint Folgendes als sicher angesehen werden zu können. Die Reaktionsprodukte, HCl und CCl_4, üben nur einen geringen oder keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit aus und Cl_2 und $CHCl_3$ gehen nur mit einer niedrigen Potenz in die Geschwindigkeitsgleichung ein; denn anderenfalls hätte bereits zu Beginn der Reaktion ein Absinken der Quantenausbeute eintreten müssen.

Auf Grund dieser Resultate konnte naturgemäss kein Reaktionsschema mit Sicherheit angegeben werden. Insbesondere blieb die Frage nach dem Kettenabbruch noch völlig offen. Als Kettenträger im Falle der Chloroformchlorierung wurde das Radikal CCl_3 angenommen.

Schwab und Heyde, die, wie schon gesagt, in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff arbeiten, kommen zu wesentlich anderen Resultaten. Als Lichtquelle diente eine 200 Watt-Glühlampe, aus der mittels mehrerer Filter ein Wellenlängengebiet mit dem Schwerpunkt bei 5000 Å ausgeblendet wurde. Die Reaktionsgefässe waren kleine Schottsche Küvetten von 15 cm³ Inhalt. Die Versuchstemperatur betrug 30° C. Bei einer Chlorkonzentration von mehreren Millimolen in 15 cm³ und etwa der 10fachen an Chloroform betrug die Quantenausbeute nur etwa 10^1. Die absorbierte Lichtintensität war hierbei $0{\cdot}0029$ mE/60′ $\cdot [Cl_2]$, wenn $[Cl_2]$ in Millimolen gegeben ist.

Die Versuche waren nicht sehr gut reproduzierbar, manche fielen sogar vollkommen heraus. Verfasser schieben dies auf Verunreinigungen.

Als Geschwindigkeitsgleichung endlich ergab sich folgender Ausdruck:

$$+\frac{d[CCl_4]}{dt}=\frac{k[Cl_2]^2\cdot[I_0]\cdot[CHCl_3]}{[Cl_2]+k'[HCl]},$$

d. h. also die Lichtintensität I_0 und die Chloroformkonzentration gehen mit der 1. Potenz in die Gleichung ein, Chlor etwas schwächer als mit der 2. Potenz, HCl, das im Nenner steht, hemmt dagegen die Reaktion.

Obige Gleichung wird durch folgendes Schema erhalten:

1. $Cl_2 + E = 2\,Cl$
2. $Cl + CHCl_3 = CCl_3 + HCl$
3. $CCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + Cl$
4. $CCl_3 + HCl = CHCl_3 + Cl$
5. $Cl \rightarrow {}^1/_2\,Cl_2$,

wenn man für $k=\frac{k_1\cdot k_2}{k_5}$ und für $k'=\frac{k_4}{k_3}$ setzt. Wesentlich ist, dass nicht angegeben werden kann, wie die Chloratome verschwinden. Verfasser machen Verunreinigungen dafür verantwortlich. Dies nimmt aber dem Schema von seiner Absicht als wirkliches für die Chloroformchlorierung zu gelten, viel an Überzeugungskraft.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die widersprechenden Angaben der beiden eben besprochenen Arbeiten noch keineswegs dazu geeignet waren, sichere Aussagen über den eigentlichen Reaktionsmechanismus zu machen.

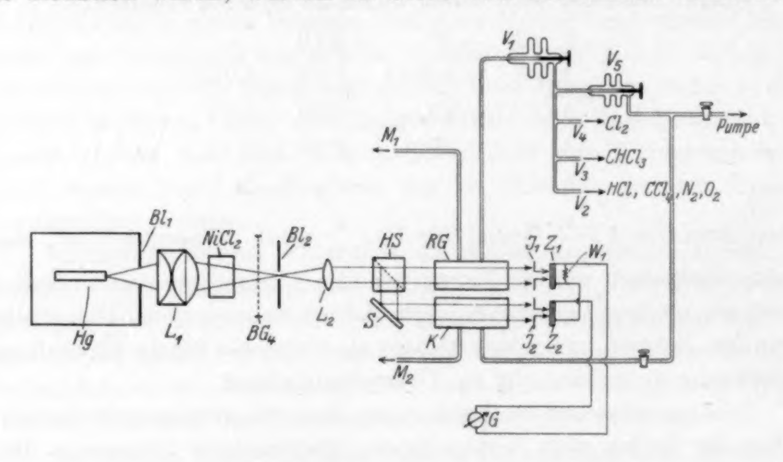
Dies sollte aber Sinn und Zweck unserer Untersuchung sein. Wir wollten unser Ziel erreichen durch Verwendung einer möglichst einwandfreien Versuchsanordnung und genauen Messmethode und möglichst reiner Ausgangssubstanzen. Schon jetzt sei bemerkt, dass unsere Ergebnisse, soweit sie die von Coehn und Cordes berühren, mit diesen übereinstimmen, während sie denen von Schwab und Heyde widersprechen.

Versuchsanordnung und Messmethode.

Da die Reaktion ohne Änderung der Molzahl verläuft, verfolgten wir den Fortgang der Reaktion an der Abnahme der Chlorkonzentration, die wir durch Messen des durchgehenden Lichtes feststellten. Als Reaktionsgefäss (RG) benutzten wir einen Quarzzylinder von etwa 20 cm Länge und 4·9 cm Durchmesser mit planen Endflächen und zwei kapillaren Ansätzen, von denen der eine zum Glasventil V_1, der andere zum Quarzspiralmanometer M_1 führte. Von V_1 führte ein

System von Leitungen und Glasventilen (V_2—V_4) zu den Vorratsgefässen der Reaktionsteilnehmer und der Pumpanlage (V_5). Das Quarzmanometer M_1 diente zum Messen der Partialdrucke der einzelnen Komponenten im Reaktionsgefäss. Ein diesem analog gebautes diente als Kompensationsgefäss (K). Der Chlordruck wurde am Quarzmanometer M_2 abgelesen.

Da es als sicher anzusehen war, dass Fettdämpfe von Einfluss auf die Reaktion waren, wurden an Stelle von Fetthähnen Glasventile



benutzt. Auch in den Apparaturen, die zur Reinigung bzw. Darstellung der Reaktionsteilnehmer dienten, wurden Fetthähne vermieden.

Reaktions- und Kompensationsgefäss befanden sich in einem elektrisch geheizten und gerührten Wasserthermostaten, der an der Vorder- und Hinterwand mit Fenstern aus Uviolglas versehen war, und dessen Temperatur auf $\pm\,{}^1/_5{}^\circ$ konstant gehalten wurde.

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe (Hg) von Heraeus (Hanau), die in end-on-Stellung brannte (160 Volt, 3·2 Amp.). Durch eine 5 cm-Schicht von $NiCl_2$-Lösung und ein Schottsches BG 4-Filter (F) wurde die Linie 4358 Å isoliert. Das Licht war, wie photographische Aufnahmen und die Berechnung seines Extinktionskoeffizienten zeigten, der sehr genau mit dem von H. v. Halban und Siedentopf für die Wellenlänge $\lambda = 4358$ Å gemessenen übereinstimmte, weitgehend monochromatisch.

Das durch mehrere Blenden (Bl) und Linsen (L) parallel und homogen gemachte Lichtbündel wurde durch einen halbdurchlässigen

Spiegel (HS), der sich zum Schutz vor atmosphärischen Einflüssen auf der inneren Diagonalfläche eines Glaswürfels befand, in zwei ziemlich genau gleiche Teile zerlegt. Der eine durchsetzte direkt das Reaktionsgefäss, während der andere mit Hilfe eines Oberflächenspiegels (S) (Platin auf Glas) durch das Kompensationsgefäss geleitet wurde. Beide Lichtbündel trafen hinter den Gefässen auf Photozellen (Z_1 und Z_2).

Wir benutzten Selen-Sperrschicht-Photozellen mit einem Durchmesser von 3·5 cm, wie sie von der Firma S. A. F. Nürnberg geliefert werden. Sie haben sich bei unseren Messungen sehr gut bewährt. Wir schalteten sie gegeneinander und kompensierten die Ströme im Licht durch einen der Zelle Z_1 (Hauptstrahl) parallel gelegten sehr guten Präzisionswiderstand (W). Als Nullinstrument diente ein Galvanometer von Siemens & Halske (80 Ω innerer Widerstand bei einer Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-9}$ Amp.). Zu beachten ist, dass die Zellen auf konstanter Temperatur gehalten werden und nur kurze Zeit hindurch und nicht sehr intensiv belichtet werden. Es tritt sonst eine Erwärmung der Oberfläche bzw. Ermüdungserscheinungen auf, wodurch Nullpunktsänderungen hervorgerufen werden. Das Licht wurde in unserem Falle nach seinem Austritt aus Rg und K noch durch vor den Photozellen angebrachte verstellbare Irisblenden (J) geschwächt. Da die Photozellen nicht ganz gleich empfindlich waren, konnte sie schon durch verschiedene Stellung der Blenden roh kompensiert werden.

Die Versuche wurden nun so ausgeführt, dass zunächst eine Eichkurve aufgestellt wurde, die angab, welcher Chlordruck im Reaktionsgefäss einem bestimmten Chlordruck im Kompensationsgefäss entsprach. Diese Eichkurve wurde von Zeit zu Zeit nachgeprüft. War sie bekannt, und die Hg-Lampe eingebrannt, so wurde in das Kompensationsgefäss ein bestimmter Chlordruck und in das Reaktionsgefäss der diesem entsprechende Druck und die gewünschte Menge an Chloroform und Zusatzgasen eingelassen. Als Mischzeit wurde stets $^1/_2$ Stunde genommen. Dann wurde aus dem Kompensationsgefäss eine bestimmte Menge — etwa 5 bis 10 mm — Chlor abgepumpt und die Belichtungszeit bestimmt, nach der das Galvanometer wieder in seine alte Ruhelage gelangt war. Die Zellen wurden hierbei nicht ständig dem Licht ausgesetzt, sondern nur zeitweise.

Bei etwa 30% Lichtabsorption, entsprechend etwa 70 mm Chlor, konnte der Gesamtdruck an Chlor auf $^1/_4$% genau bestimmt werden — wir lasen am Galvanometer nur auf 1 mm genau ab —. Dem ent-

spricht für die ΔCl_2 eine Genauigkeit von 3 bis 5%. Bei hohen Chlordrucken war die Genauigkeit etwas geringer, etwa 8% für ΔCl_2. Da unsere Versuche jedoch gut reproduzierbar waren, konnte durch Reihenversuche ein sehr genauer Mittelwert für die Konstanten erhalten werden.

Darstellung der Ausgangssubstanzen.

Das Chlor war Bombenchlor der I.G. Es wurde eine grössere Menge verflüssigt und dann im Vakuum mehrere Male fraktioniert. Auf diese Weise erhält man es weitgehend frei von O_2, H_2O und HCl.

Das Chloroform war reinstes Produkt von Kahlbaum. Es wurde, um es von Alkohol zu befreien, zunächst fünfmal mit Wasser geschüttelt[1]), dann längere Zeit mit $CaCl_2$ und Na behandelt und im Vakuum mehrere Male über P_2O_5 hin und her destilliert. Schliesslich wurde es noch viermal fraktioniert. Dass das so gewonnene Chloroform genügende Reinheit besass, wurde in der Weise festgestellt, dass mit auf etwas verschiedene Art gereinigten Proben Belichtungsversuche gemacht wurden, die alle die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit ergaben.

Der Tetrachlorkohlenstoff war schwefelfreies Produkt von Merck. Er wurde nach dem von GRIMM[2]) angegebenen Verfahren gereinigt[3]) und siedete innerhalb von $^2/_{100}°$.

Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, erst durch konzentrierte Schwefelsäure, dann über erhitzte reduzierte Kupferspiralen und schliesslich abermals durch Schwefelsäure, ein Staubfilter und eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle geleitet.

Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen, erst durch konzentrierte Schwefelsäure, dann durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle geleitet.

Der Chlorwasserstoff wurde mit konzentrierter Schwefelsäure aus reinstem $NaCl$ (Kahlbaum) im Hochvakuum entwickelt. Darauf wurde er in zwei Fällen aus dem flüssigen Zustand destilliert.

Die Versuche.

Es wurde zunächst bei konstantem Chlordruck der Chloroformdruck variiert und zwar zwischen 30 und 120 mm Quecksilber. Es zeigte sich, dass die Geschwindigkeit unabhängig vom Partialdruck des Chloroforms ist (Versuche 1, 2, 3).

---

1) P. GÜNTHER und G. CRONHEIM, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 201. 1930. 2) GRIMM, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 181. 1929. 3) Herr cand. chem. SUNDHOFF stellte uns freundlicherweise die gewünschte Menge zur Verfügung.

Die angegeben Versuche wurden alle bei 60° C ausgeführt. In den Tabellen bedeuten Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 usw. die Drucke der entsprechenden Gase in Millimeter *Hg* bei 0° C. *t* ist die Zeit in Minuten, ΔCl_2 die verbrauchte Chlormenge während der Zeit Δt, *k* eine Konstante, die noch später erklärt wird, und *Q* die Quantenausbeute. *Q* gibt die Anzahl der gebildeten CCl_4-Moleküle bzw. die Anzahl der verschwundenen Cl_2-Moleküle pro absorbiertes $h\nu$ an.

Nr. 1. Cl_2 = 77·5 mm, $CHCl_3$ = 49·1 „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
15	6·5	1·9	344
23	10·5	2·2	275
24	7·1	1·7	307
	Mittel:	19·0	

Nr. 2. Cl_2 = 78·6 mm, $CHCl_3$ = 128·0 „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
17	7·1	2·1	338
24	8·2	1·6	268
20	7·6	2·0	331
	Mittel:	19·0	

Nr. 3. Cl_2 = 76·2 mm, $CHCl_3$ = 32·3 „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
16·75	7·1	1·9	310
16·5	6·3	1·6	287
19	6·2	1·7	279
	Mittel:	17·0	

Es wurde nunmehr die Chloroformkonzentration konstant gehalten und der Chlordruck variiert (zwischen 50 und 170 mm). Die Geschwindigkeit war annähernd proportional der ersten Potenz vom Chlor.

Nr. 4. Cl_2 = 48·8 mm, $CHCl_3$ = 47·4 „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
18·75	5·8	2·1	344
37·75	8·1	1·7	275
31·25	6·2	1·7	307
	Mittel:	18·4	

Nr. 5. Cl_2 = 163 mm, $CHCl_3$ = 48·4 „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
7·75	7·5	2·2	388
8·75	7·5	1·9	349
9·75	7·5	1·85	334
	Mittel:	19·8	

Da bei unseren Versuchsbedingungen die Lichtabsorption noch ziemlich genau proportional dem Chlordruck verläuft, konnte aus den vorangehenden Versuchen noch nicht geschlossen werden, ob die Geschwindigkeit proportional $[Cl_2]$ oder $[I_{abs}]$ verläuft. Um dies entscheiden zu können, musste die Lichtintensität I_0 geändert werden. Es wurde dadurch erreicht, dass in den Strahlengang ein geschwärztes Kupferdrahtnetz gebracht wurde. Wie direkte Messungen mit der Thermosäule anzeigten, reduzierte dieses die ursprüngliche Lichtstärke auf ein Drittel. Wie die Versuche 10 und 11 zeigen, sank die Geschwindigkeit auf den 1·75ten Teil, also auf $\sqrt{1/3}$. Die Geschwindigkeit ist also proportional $[I_{abs}]^{1/2}$. D. h. die Quantenausbeute bei den Versuchen mit geringerer Intensität steigt um den Faktor $\sqrt{3}$.

In den Versuchen 6 und 7 von 295 (Mittelwert von Versuch 7) auf 550 (Mittelwert von Versuch 6). $\frac{550}{295} = 1·86$, während $\sqrt{3} = 1·74$ ist. Die Konstanten k, bei deren Berechnung die Änderung von I_0 berücksichtigt wurde, bleiben dagegen die gleichen.

$$I_0' = \frac{I_0}{3}.$$

Nr. 6. $Cl_2 = 76·8$ mm, $CHCl_3 = 48·5$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
22	6·15	2·1	600
26·5	6·5	2·0	570
31·5	6·15	1·8	492
	Mittel: 19·5		

Nr. 7. $Cl_2 = 76·8$ mm, $CHCl_3 = 48·5$ „ .

Δt	Δx	$k \cdot 10^{-1}$	Q
14·5	5·8	1·8	296
17	6·6	1·8	302
18·5	6·1	1·7	284
	Mittel: 18·0		

Um zu sehen, ob die Reaktionsprodukte oder der Totaldruck von Einfluss sind, wurden grössere Mengen von Salzsäure, Tetrachlorkohlenstoff und Stickstoff, letzterer als indifferentes Gas zur Erhöhung des Gesamtdruckes, der Reihe nach zugesetzt und die Reaktion verfolgt. Es zeigte sich jedoch, dass sie alle ohne Bedeutung für den Ablauf der Reaktion sind.

Nr. 8. $Cl_2 = 78·6$ mm, $CHCl_3 = 48·3$ „ , $HCl = 82·0$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
19	7·5	1·7	281
20	6·9	1·6	270
21	6·2	1·7	252
	Mittel: 16·6		

Nr. 9. $Cl_2 = 78·6$ mm, $CHCl_3 = 48·3$ „ , $HCl = 0$.

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
19·5	7·5	1·7	275
18	6·9	1·8	300
22	6·9	1·7	269
	Mittel: 17		

Nr. 10. $Cl_2 = 78·6$ mm, $CHCl_3 = 48·3$ „ , $HCl = 82·0$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
22·5	7·8	1·5	246
18·5	6·7	1·7	284
23	6·9	1·6	255
	Mittel: 16·0		

Nr. 11. $Cl_2 = 78·7$ mm, $CHCl_3 = 47·7$ „ , $CCl_4 = 66·5$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
23	7·8	1·5	246
26	8·2	1·5	247
24	6·7	1·5	244
	Mittel: 15·0		

Nr. 12. $Cl_2 = 78·7$ mm, $CHCl_3 = 47·7$ „ , $CCl_4 = 0$.

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
20	7·4	1·6	263
22	8·1	1·8	288
27	8·1	1·4	232
	Mittel: 16·0		

Nr. 13. $Cl_2 = 78·7$ mm, $CHCl_3 = 47·7$ „ , $CCl_4 = 66·5$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
18·5	7·0	1·5	253
24	7·9	1·6	256
23·5	7·7	1·7	284
	Mittel: 16·0		

Nr. 14. $Cl_2 = 78{\cdot}6$ mm,
$CHCl_3 = 48{\cdot}0$ „ ,
$N_2 = 81{\cdot}6$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
19·5	7·8	1·7	284
20·5	7·1	1·5	271
23	7·0	1·6	261
	Mittel: 16·0		

Nr. 15. $Cl_2 = 78{\cdot}6$ mm,
$CHCl_3 = 48{\cdot}0$ „ ,
$N_2 = 284$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
15·5	6·3	1·7	288
20·5	7·0	1·6	261
19·5	6·1	1·8	286
	Mittel: 17·0		

Es wurde ferner noch der Temperaturkoeffizient bestimmt und zwar durch Versuche bei 50° und 70° C. Als Mittelwert wurde $1{\cdot}45 \pm 0{\cdot}1$ für Temperaturen zwischen 50° und 60° erhalten. Dies entspricht einer Aktivierungswärme von $7{\cdot}9$ kcal $\pm 1{\cdot}5$.

Aus den bisherigen Angaben folgt also, dass die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff sich durch die Gleichung darstellen lässt:

$$+\frac{d[CCl_4]}{dt} = -\frac{d[Cl_2]}{dt} = k[Cl_2]^{1/2} \cdot [I_{\text{abs}}]^{1/2},$$

wobei k bei 50° C für je 10° Temperaturerhöhung auf das 1·45fache anwächst.

Die Bestimmung der Quantenausbeute.

Zur Bestimmung der Quantenausbeute wurde die Lichtintensität vor und hinter dem Reaktionsgefäss mit einer Mollschen Flächen-Thermosäule und dem weiter vorn beschriebenen Siemens-Spiegelgalvanometer gemessen. Es wurde für die Reflexionsverluste an der vorderen und hinteren Uviolfläche des Thermostaten korrigiert und dann der Mittelwert aus der Gesamtenergie vor und hinter dem Gefäss als I_0 genommen. Die Thermosäule war vorher gegen eine von dem Bureau of Standards, Washington D. C., gelieferten Kohlefadenlampe geeicht worden. I_0 betrug bei unserer Versuchsanordnung $1{\cdot}2 \cdot 10^{15}\, h\nu$/sec. Die Genauigkeit dieser Zahl und somit der Quantenausbeute[1]) beträgt $\pm 10\%$[1]).

Der Einfluss des Sauerstoffs.

Es war von vornherein nach den Erfahrungen bei anderen Reaktionen zu vermuten, dass Sauerstoff eine hemmende Wirkung aus-

---

[1]) Der Unterschied zwischen k und Q bei den Versuchen 1 bis 7 und 7 bis 15 ist darin begründet, dass in beiden Serien verschiedene Lampen verwendet wurden und nur die Intensität der zweiten Lampe gemessen wurde. Das Q der ersten Serie gibt demnach nicht die genaue Quantenausbeute wieder, sondern ist nur eine dieser proportionalen Grösse, etwa 7/6 davon.

üben würde. Die Versuche bestätigten dies. Und zwar stellte sich heraus, dass zunächst die CCl_4-Bildung praktisch völlig unterdrückt wird und eine Phosgenbildung einsetzt. Ist aller Sauerstoff verbraucht, so beginnt die CCl_4-Bildung in der eingangs geschilderten Weise. Das Phosgen wird nach der Bruttogleichung:

$$2\,CHCl_3 + O_2 = 2\,COCl_2 + 2\,HCl$$

gebildet, d. h. es tritt eine Druckzunahme ein, die der zugesetzten Sauerstoffmenge entspricht.

Nr. 16. $Cl_2 = 79{\cdot}0$ mm, $CHCl_3 = 81{\cdot}0$ „ , $O_2 = 15{\cdot}9$ „ .

Δt	$+\Delta p$	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
6′	2·7	—		
15′	6·2	—		
28′	5·7	—		
54*	—	7·1	—	—
17	—	6·65	1·8	300
20	—	6·9	1·8	287

Nr. 17. $Cl_2 = 78{\cdot}3$ mm, $CHCl_3 = 81{\cdot}3$, $O_2 = 83{\cdot}0$.

Δt	$+\Delta p$	ΔCl
9·25	3·8	—
12	3·4	—
30·25	7·8	—
41	8·4	—
12	1·8	—
70	9·2	—

* Die Zeit, bei der die CCl_4-Bildung einsetzt, lässt sich nicht genau feststellen.

Die Reaktion, die interessante Ergebnisse zu liefern verspricht, wird weiter untersucht.

Aufstellung eines Reaktionsschemas und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Es handelt sich nun darum, ein Reaktionsschema zu finden, das die gefundenen Gesetzmässigkeiten zu deuten vermag und zu der empirischen Geschwindigkeitsgleichung führt.

Die erste Reaktion ist ohne weiteres durch das verwendete Licht gegeben.

$$Cl_2 + E_{436} = 2\,Cl. \qquad (1)$$

Als daran anschliessende Reaktionen sind denkbar:

$$CHCl_3 + Cl = CHCl_2 + Cl_2 \quad -13\ \text{kcal}. \qquad (2a)$$

$$CHCl_3 + Cl = CCl_3 \quad + HCl + X\ \text{kcal}^{1)}. \qquad (2b)$$

Praktisch eintreten wird nun (2b), da Reaktion (2a) zu stark endotherm ist. Obwohl die Abtrennungsarbeit des H-Atoms im $CHCl_3$ nicht genau bekannt ist, ist für (2b) eine, wenn auch schwache,

[1]) Bei der Berechnung der Wärmetönungen ist für $C{-}Cl$ 71 kcal, für D_{Cl_2} 57·5 und für D_{HCl} 101 kcal gesetzt worden.

positive Wärmetönung zu erwarten. (X hat einen kleinen positiven Wert.) Reaktion (2b) kommt auch in den Reaktionsmechanismen früherer Arbeiten[1]) vor.

Das Radikal CCl_3 ist der eigentliche Kettenträger und reagiert weiter nach (3).

$$CCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + Cl + 13 \text{ kcal.} \qquad (3)$$

Als Kettenabbruch haben wir die Reaktion

$$CCl_3 + CCl_3 + Cl_2 = 2\,CCl_4 + 25 \text{ kcal,} \qquad (4)$$

so dass das gesamte, wie man sieht, ausserordentlich einfache Schema lautet

$$\begin{aligned} &1.\ Cl_2 + E_{436} &&= 2\,Cl. \\ &2.\ Cl + CHCl_3 &&= CCl_3 + HCl. \\ &3.\ CCl_3 + Cl_2 &&= CCl_4 + Cl. \\ &4.\ CCl_3 + CCl_3 + Cl_2 &&= 2\,CCl_4. \end{aligned}$$

Reaktion (4) als Endreaktion und nicht einen Kettenabbruch über eine Reaktion mit Chloratomen anzunehmen hat folgende Gründe:

In der empirisch gefundenen Geschwindigkeitsgleichung kommt die Chloroformkonzentration nicht vor, d. h. dass praktisch jedes Cl-Atom mit Chloroform reagiert und nicht vorher verschwindet. In diesem Falle müsste nämlich immer die Chloroformkonzentration im Zähler der Gleichung auftreten.

Die Unabhängigkeit der CCl_4-Bildung vom Totaldruck, und das Auftreten von $[I_{abs}]^{1/2}$ und $[Cl_2]^{1/2}$ führen dann ohne weiteres zu Reaktion (4). Es mag zunächst etwas verwunderlich erscheinen, dass an Stelle von (4) nicht eine Reaktion (5) $CCl_3 + CCl_3 + M = C_2Cl_6$ tritt. Abgesehen davon, dass eine solche Reaktion nicht zu dem experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetz führt, ist es auch tatsächlich nicht gelungen unter den Chlorierungsprodukten[2]) C_2Cl_6 nachzuweisen. Wir pumpten nämlich die Reaktionsprodukte mehrerer Versuche durch eine gekühlte Falle und liessen das Kondensat dann unter Bedingungen verdampfen, bei denen das schwer flüchtige C_2Cl_6 hätte zurückbleiben müssen. Es waren aber keine Spuren hiervon zu entdecken. Dies beweist, dass eine Reaktion (5), wenn überhaupt, so doch um mehrere Grössenordnungen langsamer verläuft als Reaktion (4).

---

[1]) Coehn und Cordes, loc. cit. Schwab und Heyde, loc. cit. M. Polanyi und St. Bogdandy, Z. Elektrochem. **33**, 554. 1927. [2]) Coehn und Cordes, loc. cit.

Für die Geschwindigkeit der Tetrachlorkohlenstoffbildung erhält man aus obigem Schema die Gleichung:

$$+\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_3[CCl_3]\cdot[Cl_2] + 2k_4[CCl_3]^2[Cl_2].$$

Drückt man hierin nach den üblichen Rechenmethoden die Konzentration der Zwischenprodukte durch die Konzentration der Ausgangsstoffe aus, so erhält man:

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_3\sqrt{\frac{[Cl_2][I_{\text{abs}}]}{k_4}} + 2I_{\text{abs}}. \tag{I}$$

Falls I_{abs} klein gegen den ersten Summanden ist, erhält man also den empirisch gefundenen Ausdruck

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k[Cl_2]^{1/2}[I_{\text{abs}}]^{1/2}, \text{ wobei dann } k = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}}. \tag{II}$$

Definitionsgemäss ist nun $\frac{d[CCl_4]}{dt}\Big/ I_{\text{abs}}$ = Quantenausbeute = Q. Man kann dann die Gleichung (I) auch schreiben:

$$Q - 2 = k[Cl_2]^{1/2}[I_{\text{abs}}]^{-1/2}, \tag{III}$$

woraus man für die Konstante k dann den Wert erhält:

$$k = \frac{Q-2}{[Cl_2]^{1/2}[I_{\text{abs}}]^{-1/2}}.$$

Dies ist das k unserer Tabellen, dabei ist für Q die Quantenausbeute, für Cl_2 der Chlordruck in Millimeter Quecksilber bei 0° C und für I_{abs} der von I_0 absorbierte Bruchteil genommen worden. k hängt also noch von I_0 ab.

Für konstantes I_0 und eine Absorption proportional $[Cl_2]$ findet man

$$Q - 2 = \frac{k}{\sqrt{k_1 I_0}} = k', \tag{IV}$$

also sobald $Q \gg 2$, eine konstante Quantenausbeute. Dies ist in der Mehrzahl unserer Versuche realisiert.

Ändert sich aber bei konstantem Chlordruck das eingestrahlte Licht I_0, so steigt die Quantenausbeute mit sinkender Intensität (siehe Versuch 6 und 7 auf S. 168). $Q \sim [I_{\text{abs}}]^{-1/2}$. Wenn dagegen I_{abs} konstant ist, etwa bei sehr hohem Chlordruck, so ändert sich die Quantenausbeute proportional $[Cl_2]^{1/2}$. Dieser Fall ist aus technischen Gründen bei unserer Versuchsanordnung nicht durchführbar gewesen.

Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen.

Aus den Versuchen direkt angebbar ist:

$$k = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}} = \frac{Q-2}{[Cl_2]^{1/2}\cdot[I_{\text{abs}}]^{-1/2}}.$$

Setzen wir die entsprechenden Werte ein, so erhalten wir folgendes: Für $Q-2 \sim 300$ Mol/E; $Cl_2 \sim 75$ mm (60°) $\sim 3{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter; $I_{abs} \sim 0{\cdot}30 \cdot I_0$; $I_0 \sim 1{\cdot}2 \cdot 10^{15}$ $h\nu$/sec. I_0 muss in EINSTEIN/Liter angegeben werden. Bei einem Gefässinhalt von 340 cm wird

$$I_{abs} = \frac{1{\cdot}2 \cdot 10^{15} \cdot 0{\cdot}3 \cdot 1000}{6{\cdot}06 \cdot 10^{23} \cdot 340} = 1{\cdot}75 \cdot 10^{-9} \;\; \mathrm{E} \cdot \mathrm{l}^{-1}/\mathrm{sec}^{-1}.$$

Also

$$k = \frac{300 \cdot \sqrt{1{\cdot}75 \cdot 10^{-9}}}{\sqrt{3{\cdot}6 \cdot 10^{-3}}} = 2{\cdot}1 \cdot 10^{-1}.$$

Um hieraus k_3 berechnen zu können, müssen wir nur noch die Annahme machen, dass Reaktion (4) eine Dreierstossreaktion ist, die, da sie exotherm ist, bei annähernd jedem Stoss mit einem Chlormolekül vonstatten geht. Dann kann man für k_4 in erster Näherung setzen:

$k_4 = 10^{11}$ (bimolekulare Stosszahl[1])) $\cdot 2 \cdot 10^{-4}$ (Dreierstossfaktor für $^1/_{10}$ Atm. Chlordruck).

Dann ist:

$$k_3 = 2{\cdot}1 \cdot 10^{-1} \sqrt{2 \cdot 10^7} = 10^3 \text{ Liter/Mol} \cdot \text{sec.}$$

k_3 lässt sich noch auf andere Weise aus den Versuchen direkt ableiten. Der gemessene Temperaturkoeffizient von k ist nämlich in guter Annäherung der von k_3; denn $k = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}}$ und k_4 soll ja im wesentlichen temperaturunabhängig sein. Dann ist:

$$k_3 = \text{Stosszahl} \cdot 10^{-\frac{7{\cdot}9}{4{\cdot}57 \cdot 328}} = 10^{10}\text{[2])} \cdot 10^{-5{\cdot}30} = 5 \cdot 10^4 \text{ Liter/Mol} \cdot \text{sec.}$$

Die beiden erhaltenen Werte stimmen also bis auf $1^1/_2$ Zehnerpotenzen überein. Diese Übereinstimmung ist bei den gemachten Vereinfachungen (Stosszahlen) und der Ungenauigkeit in der Grösse von Q als sehr gut zu bezeichnen. Gleichzeitig folgt natürlich hieraus, dass Reaktion (4) tatsächlich eine Reaktion ist, die ohne Aktivierungswärme, also bei annähernd jedem Stoss verläuft.

Es ist somit nur noch k_2 zu bestimmen und hierfür lässt sich auch eine obere und untere Grenze angeben. Die obere Grenze ist naturgemäss die Stosszahl, die untere lässt sich auf Grund folgender Überlegungen angeben:

---

[1]) Es hat keinen Sinn, die Stosszahlen genau auszurechnen, da man den Dreierstossfaktor und die sterischen Faktoren nur sehr roh schätzen kann. [2]) Als sterischer Faktor ist $^1/_{10}$ genommen.

Es gibt zahlreiche Kettenreaktionen, bei denen Chloratome eine Rolle spielen, und bei denen diese durch Rekombination oder Diffusion an die Wand verschwinden[1]). Wenn nun, in dem von uns untersuchten Fall, diese Reaktionen keine Rolle spielen, so heisst dies, dass die stationäre Chloratomkonzentration so klein ist, dass durch keine dieser beiden Reaktionen merkliche Mengen von Atomen in Moleküle übergeführt werden. Die untere Grenze für die *Cl*-Atomkonzentration, bei der dies eintritt, lässt sich berechnen. Ferner lässt sich aus unserem Schema eine Gleichung für die stationäre Chloratomkonzentration während der Reaktion angeben. Durch Einsetzen des Minimalwertes für $[Cl]$ in diese Gleichung lässt sich dann ein unterer Wert für k_2 angeben.

Für die stationäre *Cl*-Atomkonzentration folgt aus unserem Schema:

$$[Cl] = \frac{2 I_{\text{abs}} + k_3 [CCl_3][Cl_2]}{k_2 [CHCl_3]} = \frac{2 I_{\text{abs}} + k [Cl_2]^{1/2} \cdot [I_{\text{abs}}]^{1/2}}{k_2 [CHCl_3]}.$$

Setzt man die bei der Berechnung von k_3 angegebenen Werte hierin ein, so ergibt sich

$$[Cl] = \frac{3.5 \cdot 10^{-9} + 2.1 \cdot 10^{-1} \cdot 6.10^{-2} \cdot 4.2 \cdot 10^{-5}}{k_2 \cdot 3.5 \cdot 10^{-3}} = \frac{1.5 \cdot 10^{-4}}{k_2}.$$

$$[Cl] = \frac{1.5 \cdot 10^{-4}}{k_2} \text{ Mol/Liter.} \qquad \text{(I)}$$

Fall 1. Nimmt man Rekombination der *Cl*-Atome in Dreierstoss an, so gilt folgender Ansatz:

$$+\frac{d[Cl]}{dt} = 2 I_{\text{abs}} = 0.72 \cdot 10^{15} \text{ Liter/sec in } 340 \text{ cm}^3 = 1.05 \cdot 10^{-9} \text{ E/Liter} \cdot \text{sec}$$

$$= -\frac{d[Cl]}{dt} = 10^{11} \cdot 5 \cdot 10^{-4} [Cl]_1^2.$$

(Anzahl der Dreierstösse bei einem Gesamtdruck von $^1/_3$ Atm.).

Hieraus folgt für $[Cl]_1 = 4.5 \cdot 10^{-9}$ Mol/Liter.

Da man bereits einen Verbrauch von *Cl*-Atomen von 1 % nach dieser Reaktion hätte merken müssen, ist die tatsächliche *Cl*-Konzentration

$$[Cl] < 4.5 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/Liter.} \qquad (1)$$

Fall 2. Die Chloratome werden durch Diffusion an die Wand verbraucht. Der Gefässdurchmesser beträgt etwa 4 cm, die Temperatur 60° C, der Druck $^1/_3$ Atm. Als mittlere Lebensdauer kann man

[1]) M. Bodenstein, S. Lenher, C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **3**, **394**. **1929**; H.-J. Schumacher und G. Stieger, Z. physikal. Ch. (B) **13**, **169**. **1931**.

dann $\tau \sim {}^1/_2$ sec setzen. Wenn man noch annimmt, dass jedes *Cl*-Atom sofort an der Wand haften bleibt, so erhält man

$$2\,I_{\text{abs}} = 1{\cdot}05 \cdot 10^{-9} = \frac{[Cl]_{\text{II}}}{\tau};\ [Cl]_{\text{II}} = 0{\cdot}52 \cdot 10^{-9}\ \text{Mol/Liter.}$$

Damit auch die Diffusion nicht merklich wird, muss die wirkliche Atomkonzentration höchstens 1 % dieses Wertes erreichen.

$$[Cl] < 0{\cdot}52 \cdot 10^{-11}\ \text{Mol/Liter.} \qquad (2)$$

Da (2) den kleineren Wert für die Chloratomkonzentration gibt, muss man ihn in Gleichung (I) setzen, um für k_2 die untere Grenze zu erhalten.

$$k_2 > \frac{1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}}{0{\cdot}52 \cdot 10^{-11}} > 3 \cdot 10^7\ \text{Liter/Mol} \cdot \text{sec.}$$

Nehmen wir als Stosszahl 10^{10} [1]), so ergibt sich als Aktivierungswärme der Reaktion (2) ein Wert von $q_2 < 3{\cdot}8$ kcal.

Hiermit wäre auch die letzte der in unserem Schema angegebenen Teilreaktionen berechnet.

Schluss.

Zum Schluss soll noch kurz auf die eingangs erwähnten Arbeiten von Coehn und Cordes und Schwab und Heyde eingegangen werden. Wie man sofort sieht, passen die Ergebnisse der ersteren Autoren völlig in das von uns angegebene Schema, dagegen besteht, insbesondere beim ersten Überblick, ein starker Gegensatz mit den Befunden von Schwab und Heyde. So ist insbesondere die dort angegebene Quantenausbeute um ungefähr eine Grössenordnung kleiner als man sie nach unseren Ergebnissen umgerechnet auf die dort angegebenen Bedingungen erwarten sollte.

Der Hauptunterschied zwischen den beiden Arbeiten besteht darin, dass bei Schwab und Heyde die *Cl*-Atome die Ketten abbrechen, und zwar wahrscheinlich durch Reaktion mit einer Verunreinigung, während bei uns die CCl_3-Radikale die Ketten beenden. Hierdurch wird einmal die geringe Quantenausbeute bei Schwab erklärt und dann auch das Auftreten von I^1_{abs} und $[CHCl_3]^1$ im Zähler der Geschwindigkeitsgleichung. Zur Deutung der bei ihnen auftretenden *HCl*-Hemmung nehmen Schwab und Heyde die Reaktion:

$$CCl_3 + HCl = CHCl_3 + Cl$$

an. Diese Reaktion kann tatsächlich auftreten. Sie würde sich jedoch bei uns nicht bemerkbar machen, wie eine einfache Überlegung und

[1]) Als sterischer Faktor ist ${}^1/_{10}$ gesetzt.

Rechnung zeigt, da ja bei uns die *Cl*-Atome sofort weiter reagieren unter Rückbildung von CCl_3. Bei Schwab und Heyde dagegen können sie vorher verbraucht werden.

Die verschiedenen Resultate lassen sich also zwanglos erklären.

Zusammenfassung.

Es wird die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus Chlor und Chloroform im Licht bei Temperaturen zwischen 50° und 70° C eingehend untersucht.

Die Reaktion ist eine Kettenreaktion. Der Temperaturkoeffizient beträgt 1·45 ± 0·1 bei 50° bis 60° C.

Es wird ein Geschwindigkeitsgesetz

$$+\frac{d[CCl_4]}{dt} = k[Cl_2]^{1/2}\cdot[I_{abs}]^{1/2} + 2\,I_{abs}$$

aufgefunden, das den gesamten Reaktionsverlauf wiederzugeben gestattet und folgendes Reaktionsschema angegeben, das zwanglos zu diesem Gesetz führt:

1. $Cl_2 + E = Cl + Cl.$
2. $Cl + CHCl_3 = CCl_3 + HCl.$
3. $CCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + Cl.$
4. $CCl_3 + CCl_3 + Cl_2 = 2\,CCl_4.$

Die einzelnen Reaktionen werden eingehend diskutiert und ihre Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungswärmen angegeben.

Reaktion 2 hat eine Aktivierungswärme von $q_2 < 4{\cdot}3$ kcal, Reaktion 3 eine solche von $q_3 \sim 8$ kcal und Reaktion 4 von $q_4 \sim 0$ kcal.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns bei der Untersuchung unterstützte, sind wir zu grossem Dank verpflichtet.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über die Zusammenhänge zwischen Refraktion und Absorption bei den Halogenionen im kristallisierten und gelösten Zustand.

10. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Kristallen[1]).

Von

Peter Wulff.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 1. 34.)

Inhaltsübersicht.

A. Zeichenerklärung.

ν = Frequenz in $\sec^{-1}$;

ν_i = „Eigenfrequenz" in der „vereinfachten" (siehe unten) Dispersionsformel;

$\nu_{\max}$ = Frequenz des Absorptionsmaximums;

ν_A = Frequenz des Maximums der Funktion $2\,n\,k$ (vgl. Mitt. 6);

$c_i = \frac{e^2 N_i p_i}{3\,m\,\pi}$, Zähler des i-ten Summanden der „vereinfachten" Dispersionsformel, worin N_i die Zahl der Teilchen pro cm^3 angibt;

$C_i = \frac{M}{d} \cdot c_i = \frac{N_L}{N_i} \cdot c_i$, Beziehung zwischen C_i und c_i;

$R^\lambda = \varphi \cdot \frac{M}{d}$, Molrefraktion bei irgendeiner Wellenlänge λ (φ vgl. weiter unten);

$R^\infty = \frac{1}{Y_0} = \frac{M}{d} \cdot \frac{1}{y_0}$, Molrefraktion bei unendlicher Wellenlänge;

---

[1]) Zugleich XXXVIII. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen". Die Mitteilungen 1 bis 5 von P. Wulff und Mitarbeitern über Refraktion und Dispersion von Kristallen sind in Mitt. 6 und 7, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 353 und 368. 1933 zusammengestellt. Mitt. 8 und 9 vgl. Z. Krist. **87**, 43 und 72. 1933. Eine Zusammenstellung der mit römischen Zahlen hier zitierten „Refraktometrischen Untersuchungen" findet sich am Anfang der XXX. Mitteilung von K. Fajans, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 103. 1934, vgl. auch XXII. Mitt. von G. Pesce, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 295. 1932.

p_i = klassische Elektronenzahl der i-ten Sorte dispergierender Elektronenzustände bzw. Oszillatorenstärke der i-ten Sorte klassischer Ersatzoszillatoren, welche der quantenmechanisch zu deutenden, aber für kondensierte Systeme noch nicht näher diskutierten Übergangswahrscheinlichkeit proportional ist;

$q_1 = \varphi - \sum_{2}^{z} i \frac{c_i}{\nu_i^2 - \nu^2}$ = Anteil aller Summenglieder mit Ausnahme des ersten an der Refraktion φ bei der Frequenz ν;

k = Absorptionsindex, definiert durch den komplexen Brechungsindex $\mathfrak{n} = n - ik$ (der Kürze wegen $n\varkappa = k$);

ε = dekadischer molarer Extinktionskoeffizient in cm^{-1} pro Mol im Liter, def. durch $J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$;

K = Absorptionskoeffizient in mm^{-1}, def. durch $J = J_0 \cdot e^{-K \cdot d}$;

C_v = Volumkonzentration in Äquivalent/L.

Weitere Abkürzungen:

$$\nu^2 = x, \quad \nu_i^2 = a_i, \quad \nu_{\max}^2 = \bar{x}, \quad \varphi = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{y}, \quad Y = \frac{1}{R^\lambda}.$$

Alle anderen Zeichen haben die übliche Bedeutung. Unter der „vereinfachten" Dispersionsformel wird die Dispersionsformel (1) auf S. 181 verstanden, in der die Dämpfung vernachlässigt ist.

B. Einleitung.

Die Änderung, welche die Ionenrefraktion beim Zusammentritt der Ionen zu Kristallen oder bei Assoziation in Lösung erfährt, ist nach K. FAJANS eine Folge von Beeinflussungen der Elektronensysteme der Ionen durch die Kraftfelder der Nachbarionen oder auch der Lösungsmittelmoleküle. Dieser Vorstellung, die durch das Verhalten der Ionen auch in anderer Hinsicht gestützt wird, und welche in vielen Fällen speziell auf die elektrostatische Kraftwirkung der Ionen aufeinander zurückgeführt und dadurch unmittelbar anschaulich gemacht werden kann, ist durch eine Reihe von Arbeiten (vgl. „Refraktometrische Untersuchungen" I bis XXXVII) aus dem hiesigen Institut eine breite experimentelle Grundlage gegeben worden. Eine zusammenfassende Erörterung eines Teiles der bisherigen Ergebnisse erfolgte kürzlich durch K. FAJANS in der XXX. Mitt.

In Ergänzung zu dem bisher hauptsächlich angewandten Verfahren, allein die Refraktionswerte für die D-Linie und für $\lambda = \infty$ bei verschiedenen Bedingungen, unter denen sich die Ionen befinden, zu diskutieren, empfindet man nun auch das lebhafte Bedürfnis, die Zusammenhänge mit den Ergebnissen der Absorptionsforschung herzustellen. Nachdem der Verfasser in Mitt. 6 und 7 dafür einige vor-

bereitende Untersuchungen angestellt und in Mitt. 9 auch schon Resultate, welche die edelgasunähnlichen Ionen Pb^{2+} und Tl^{+} betreffen, mitgeteilt hatte, soll in der vorliegenden Arbeit vor allem für die Alkalihalogenide der Zusammenhang zwischen den Änderungen einerseits der Refraktion der Anionen, andererseits der Absorptionsspektren, welche wir den schönen Untersuchungen von R. W. POHL, R. HILSCH[1]) und ihren Mitarbeitern verdanken, untersucht werden, und zwar auch für den gelösten Zustand.

Die Dispersionstheorie liefert für den Zusammenhang von Refraktion und Absorption in Formel (1) die quantitative Beziehung zwischen R, ν_i und C_i. Es ist naheliegend, in Ionenverbindungen einen oder mehrere Summanden dieser Formel einem bestimmten Ion zuzuordnen[2]). Die Berechtigung ergibt sich jedoch streng genommen erst aus den Absorptionsmessungen im festen[3]) und gelösten[4]) Zustand, durch welche die Existenz von Absorptionsgebieten, die für die Anionen charakteristisch sind, nachgewiesen wurde.

Die zu beobachtenden refraktometrischen Effekte, die in allen ν_i und C_i zum Ausdruck kommen dürften, sollten also schon in den einzelnen Summanden ganz charakteristische Veränderungen hervorrufen. Es ist deshalb die nächstliegende Frage, was man über die ersten, dem Halogenanion zuzuordnenden C_1 und ν_1-Werte aussagen kann, nachdem heute bezüglich der R-Werte schon sehr viel Material vorliegt. So interessiert z. B. die Frage nach diesen Veränderungen in Lösungen ganz besonders, wo man im Gegensatz zur Refraktion kaum eine Konzentrationsabhängigkeit der Lage der Absorptionsmaxima erkennen kann[5]), während andererseits in den kristallisierten Alkalihalogeniden charakteristische, aber wiederum nicht durchweg mit den Abweichungen der Refraktionswerte von der Additivität symbat gehende Änderungen der Lage der Absorptionsmaxima festgestellt worden sind.

Zu den oben angedeuteten Fragen liegen bereits Beiträge vor. K. F. HERZFELD und K. L. WOLF[6]) haben unter einleuchtenden An-

[1]) Vgl. vor allem R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik **59**, 816. 1930. [2]) Vgl. K. F. HERZFELD und K. L. WOLF, Ann. Physik (4) **78**, 35. 1925. [3]) R. HILSCH und R. W. POHL, loc. cit. [4]) Vgl. G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928; H. FROMHERZ und W. MENSCHICK, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 1. 1929; G. SCHEIBE, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 355. 1929, sowie H. DIAMOND und H. FROMHERZ, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 289. 1930. [5]) Vgl. die Diskussion von H. FROMHERZ in Z. physikal. Ch. (B) **9**, S. 311. [6]) K. F. HERZFELD und K. L. WOLF, loc. cit., sowie Ann. Physik **78**, 195. 1925, ferner K. L. WOLF, Ann. Physik **81**, 637. 1926.

nahmen bezüglich des Einflusses des Gitterpotentials auf die Elektronenablösearbeit[1]) die in den Molrefraktionswerten der kristallisierten Alkalihalogenide auftretenden charakteristischen Abweichungen von der Additivität erklären können.

Für diese Rechnung mussten seinerzeit, da experimentelle Daten der Dispersion für kein Salz ausser *KCl* und *NaCl*, und die Absorptionsspektren der Alkalihalogenide überhaupt nicht bekannt waren, eine Reihe plausibler Annahmen hinsichtlich der Abstufungen der C_i-Werte und auch der ν_i-Werte gemacht werden, was hauptsächlich durch Vergleich mit der Dispersion der Edelgase möglich erschien. Demzufolge beruhen diese Rechnungen auf der Annahme von Resonanzlinien im Absorptionsspektrum der kristallisierten Alkalihalogenide, wie sie die Gase besitzen.

Inzwischen brachten die Untersuchungen von Hilsch und Pohl den Nachweis, dass es sich schon bei den beobachteten ultravioletten Absorptionsspektren der Alkalihalogenide um Elementarprozesse mit Elektronenabtrennung vom Anion handelt. Dieser Befund braucht nun die Herzfeld-Wolfschen Berechnungen formal nicht zu ändern, da man ja die ersten Absorptionsstreifen statt als Übergänge zu den Resonanzniveaus der Ionen als Übergänge zu normalen und angeregten Zuständen neu entstandener, im Kristallgitter benachbarter neutraler Atome[2]) deuten kann und die sich aus der Dispersion ergebenden, sehr weit im Schumann-Ultraviolett jenseits der bisher beobachteten Streifengruppen liegenden Eigenfrequenzen ν_i, sofern dem Anion zugehörig, vielleicht auf Energiestufen zurückführen kann, die mit dem Transport des Elektrons durch grössere Gitterbereiche verbunden sind.

Es erscheint nun lohnend, die Nachprüfung der Herzfeld-Wolfschen Berechnung bei *NaCl* und *KCl* mit Hilfe der experimentell bestimmten Absorptionsfrequenzen, die ein sehr geeignetes Hilfsmittel der Rechnung darstellen[3]), vorzunehmen, und zwar vor allem deswegen, um über die p_i-Werte, deren Bestimmung von Herzfeld und Wolf selbst als noch nicht eindeutig[4]) angesehen wurde, Klarheit zu

---

[1]) Vgl. K. Fajans und W. Frankenburger, Z. Elektrochem. **28**, 499. 1922, wo solche Überlegungen zum ersten Male angestellt wurden, sowie die quantitative Rechnung dazu von K. F. Herzfeld, Z. physikal. Ch. **105**, 329. 1923. [2]) Vgl. W. Klemm, Z. Physik **82**, 529. 1933. [3]) Vgl. Mitt. 7. [4]) Vgl. Ann. Physik (4) **78**, 203. Wegen der anderen Deutung des Spektrums können natürlich die Überlegungen von Wolf bezüglich der einer Resonanzlinie zugeordneten p-Werte in Ann. Physik (4) **81**, 637 nicht mehr aufrecht erhalten werden. Nachtrag bei der Kor-

erhalten. Ferner gilt es zu untersuchen, warum HERZFELD und WOLF viel grössere Ionenrefraktionswerte der freien und auch der gelösten Anionen[1]) berechnet haben, als sie von FAJANS und JOOS (I) angegeben wurden.

Es wird daher in der vorliegenden Arbeit von dem früher[2]) entwickelten reziproken Darstellungsverfahren Gebrauch gemacht und es werden nach der auch im Sinne der Quantentheorie gültigen „vereinfachten" klassischen Dispersionsformel

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \sum_{1}^{z} \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \tag{1}$$

numerische zweigliedrige[3]) Ausdrücke für die Alkalichloride angegeben. Für die Bromide und Jodide ist zwar nur eine graphische Extrapolation der Dispersionskurven möglich, doch führt auch sie schon zu einigen sicheren und interessanten Schlüssen.

Bei der Diskussion können wir von den ultraroten Eigenschwingungen praktisch absehen, weil sie sich in den Brechungsindices im Sichtbaren und Ultravioletten noch nicht auswirken[4]).

C. Diskussion der Dispersionsformeln von kristallisierten Alkalihalogeniden.

1. *NaCl, KCl, RbCl.*

Die Dispersion der kristallisierten Alkalihalogenide wurde, soweit bisher bekannt, in Fig. 1 nach dem in Mitt. 7 erörterten reziproken

rektur: Aus diesem Grunde erscheinen auch die soeben veröffentlichten Berechnungen von R. SCHOPPE (Z. physikal. Ch. (B) **24**, 259. 1934), der auf die HILSCH-POHLschen Befunde gar nicht eingeht, revisionsbedürftig. In keinem Falle sind aber die von SCHOPPE gebildeten Mittelwerte aus den unter gewissen Annahmen berechneten Refraktionen der Kationen in je 4 Alkalihalogeniden ohne weiteres vergleichbar mit den Werten von FAJANS und JOOS bzw. J. E. MAYER, welche sich auf den freien gasförmigen Zustand beziehen.

[1]) Vgl. Ann. Physik **78**, 202. L. PAULING (Pr. Roy. Soc. [A] **114**, 198. 1927) berechnet aus dem Starkeffekt 2. Ordnung einen Wert für die Refraktion des gasförmigen Cl^-, der dem von FAJANS und JOOS sehr nahe kommt. (Vgl. dazu auch die XXX. Mitt.), doch ist die Diskrepanz gegenüber der HERZFELD-WOLFschen Vorstellungen über den Zusammenhang der Refraktionswerte mit den Elektronenaffinitäten der freien Anionen noch ungeklärt. [2]) Vgl. Mitt. 6, Abschn. A. [3]) Wegen der Genauigkeit solcher Rechnungen vgl. Mitt. 7 sowie die folgende Seite. [4]) Man kann sich davon überzeugen, wenn man im reziproken Darstellungsverfahren den ultraroten Ast der Dispersionskurve des KBr, der von E. GUNDLACH (Z. Physik **66**, 775. 1930) bestimmt wurde, aufträgt. Er verläuft ganz steil und dicht neben der Ordinatenachse nach oben. Vgl. aber die Verhältnisse beim Na_2SO_4 (Mitt. 8, S. 59).

Darstellungsverfahren, und zwar für den experimentell untersuchten Spektralbereich durchgehend, für den extrapolierten gestrichelt aufgezeichnet. Die Abszisse gibt also die Werte von $\nu^2 = x$, die Ordinate, welche die Dimension und die Masseinheit der molaren Konzentration cm^{-3} besitzt, die Werte $\frac{1}{R} = Y$ wieder.

Der Vorteil des reziproken Darstellungsverfahrens liegt einerseits in der Möglichkeit praktisch linearer Extrapolation auf Y_0 bei $\lambda = \infty$ und hyperbolischer[1]) Extrapolation auf $\nu_1^2 = a_1$ unter Benutzung des Absorptionsmaximums. Bei diesen Extrapolationen gewinnt man $y_0 = \frac{M}{d} \cdot Y_0$ mit einer Sicherheit von einigen Zehntel Promille und a_1 zunächst auf einige Prozente genau. Mit beiden Werten ist die elementare Berechnung einer zweigliedrigen Dispersionsformel möglich. Die auf diese Weise gewonnene Dispersionsformel kann dann mit Hilfe weiterer experimenteller Wertepaare durch eine Interpolation noch verbessert werden, wobei sich für ν_1^2 [2]) eine Genauigkeit von 0·1 bis 0·2 %, für C_1 von 5 % erreichen lässt (vgl. Mitt. 7). Der weitere Vorteil der reziproken Darstellung ist in der graphischen Veranschaulichung der Konstanten ν_1^2 durch den Schnittpunkt der Hyperbel mit der Abszissenachse, und C_1 durch ihre Neigungstangente in diesem Schnittpunkt, welche in Fig. 1 nach unten gezeichnet ist, zu erblicken.

Die Berechnung der für die Darstellung der Dispersionskurven benötigten Werte erfolgte für die Alkalichloride vom $NaCl$-Typ auf Grund der Daten der in Tabelle 1 angegebenen Autoren, für das $CsCl$ auf Grund der Dispersionsmessungen im Sichtbaren von P. Wulff und D. Schaller[3]), sowie im Ultravioletten von P. Wulff und Th. F. Anderson[4]) (vgl. auch Tabelle 5). Die Tabelle 1 enthält für alle Alkalihalogenide, deren Dispersion bekannt ist, zugleich den extrapolierten Wert $\frac{1}{R^\infty}$ sowie $y_0 = \frac{1}{R^\infty} \cdot \frac{M}{d}$ und ferner die Werte $\bar{x}$, welche die Lage der von Hilsch und Pohl bestimmten Absorptionsmaxima[5]) angeben. Für die vier Chloride ist in Spalte V und VI ferner vermerkt, mit welchem Wertepaar x und y die Berechnung durchgeführt wurde.

---

[1]) Die reziproke Dispersionskurve ist eine Hyperbel, deren eine Asymptote parallel zur Ordinatenachse verläuft. [2]) Dass diese Eigenfrequenzen ν_1 wegen Vernachlässigung der Dämpfung absolut etwas zu gross sind, ist in Mitt. 7 diskutiert. [3]) Mitt. 8. [4]) In Vorbereitung. [5]) loc. cit., wegen $NaCl$ vgl. die folgende Diskussion.

Tabelle 1. Bei der Berechnung und Konstruktion der reziproken Dispersionskurven der Alkalihalogenide verwendete Daten.

I	II	III	IV	V	VI	VII
	$\frac{1}{k^{\infty}}$	y_0	$\bar{x}$	x	y	Literaturangaben
NaCl a)	0·1210	3·2634	$3·700 \cdot 10^{30}$	$2·61834 \cdot 10^{30}$	2·16072	Zusammenstellung
b)	0·1208	3·2590	$3·650 \cdot 10^{30}$	$2·61834 \cdot 10^{30}$	2·16072	der Daten $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ bei HERZFELD und
KCl . . .	0·0950	3·5600	$3·405 \cdot 10^{30}$	$2·61834 \cdot 10^{30}$	2·28320	WOLF, loc. cit.
RbCl . .	0·0824	3·5547	$3·227 \cdot 10^{30}$	$2·4037 \cdot 10^{30}$	2·3702	Bei 48° GYULAI s. w. u.
CsCl . .	0·0676	2·8527	$3·340 \cdot 10^{30}$	$1·7543 \cdot 10^{30}$	2·2922	WULFF u. ANDERSON[1])
		$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_3$	$\bar{x}$	
NaBr . .	0·0895	$2·50 \cdot 10^{30}$	$2·975 \cdot 10^{30}$		$2·738 \cdot 10^{30}$	Bei 60° GYULAI,
KBr . .	0·0741	$2·50 \cdot 10^{30}$	$3·01 \cdot 10^{30}$		$2·785 \cdot 10^{30}$	Z. Physik **46**,
KJ . . .	0·0535	$1·88 \cdot 10^{30}$	$2·50 \cdot 10^{30}$	$2·97 \cdot 10^{30}$		84. 1928.

Einige der in Tabelle 1 angeführten Salze (vgl. Spalte VII) sind nicht bei Zimmertemperatur, sondern bei höheren Temperaturen (45° bzw. 66°) untersucht worden. Bei ihnen wurden die Werte $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ mit Hilfe der BAXTER und WALLACEschen Ausdehnungskoeffizienten[2]) auf 25° korrigiert unter der Annahme, dass der Molrefraktionswert R, der sich ja nur sehr wenig mit der Temperatur ändert[3]), zwischen 70° und 25° konstant bleibt. In keinem Fall wurden die Brechungsindices auf Vakuum umgerechnet, weil das bei der begrenzten Genauigkeit des Rechenverfahrens die Mühe nicht gelohnt hätte. Die Unsicherheit der gemessenen n-Werte für *KCl* und *NaCl* beträgt einige Einheiten der 5. Dezimale, bei *CsCl* etwa eine Einheit der 4. Dezimale, bei den anderen Salzen nach den Angaben von GYULAI eine Einheit der 3. Dezimale.

Es wurden dann die Berechnungen nach dem genannten, für *KCl* bereits in Mitt. 7 angewandten Verfahren durchgeführt und die in

1) P. WULFF und TH. F. ANDERSON, in Vorbereitung. 2) G. P. BAXTER und C. C. WALLACE, J. Am. chem. Soc. **38**, 216. 1919. 3) Bei *KCl* ist $\frac{dR}{dT} = 0·3\,‰$, vgl. (XVI) S. 111.

der Fig. 1 durch gestrichelte Linienführung angedeutete Extrapolation für die Chloride auf Grund der Rechnung, für die Bromide und Kaliumjodid rein graphisch, also nur approximativ vorgenommen.

Beim *NaCl* ist die Lage des Absorptionsmaximums nicht bestimmt worden. Es ist aber, nach dem bisher bekannten Teil der Absorptionskurve zu urteilen, in einem Wellenlängenbereich zwischen 1590 und 1550 Å zu suchen. Die Berechnung wurde wegen dieser Unsicherheit einmal (a) mit $\lambda = 1560$ Å, $\bar{x} = 3{\cdot}70 \cdot 10^{30}$ und ein zweites Mal (b) mit einem wahrscheinlicheren Wert[1]) $\lambda = 1570$ Å, $\bar{x} = 3{\cdot}65 \cdot 10^{30}$ durchgeführt. Tabelle 2 enthält die Resultate für die Chloride des *NaCl*-Typs, bei denen sich eine Rechnung durchführen liess.

Tabelle 2. Ergebnis der Berechnung der Konstanten ν_1 und C_1 in $10^{30}\,\mathrm{sec}^{-2}$ und der p_1-Werte bei den Alkalichloriden vom *NaCl*-Typ.

I	II	III	IV	V	VI	VII
	$a_1 = \nu_1^2$	$a_2 = \nu_2^2$	c_1	c_2	C_1	p_1
NaCl. . . a)	3·960	11·4968	0·15780	3·06482	4·25	0·26
b)	3·881	11·2739	0·13836	3·05738	3·73	0·23
KCl	3·562	10·9268	0·09929	2·76474	3·73	0·23
RbCl[2]) . . .	3·367	10·5822	0·0886	2·6986	3·83	0·23

Es ergibt sich (vgl. Tabelle 2, Spalte II) für die drei Chloride des *NaCl*-Typs eine Abstufung der Grösse der ersten Eigenfrequenzen, antibat zu der Abstufung der Elementarabstände in diesen Salzen. Zugleich findet man eine innerhalb der Genauigkeit des Rechenver-

[1]) H. A. Pfundt, Physic. Rev. **32**, 39. 1928, gibt ein Reflexionsmaximum des *NaCl* bei 1590 Å an. Nach den Absorptionskurven von Hilsch und Pohl, Z. Physik **59**, 816 ist es wahrscheinlich, dass das Absorptionsmaximum bei kürzerer Wellenlänge liegt. Die Grenze der Lichtdurchlässigkeit des *KCl* ist 125 Å langwelliger als die Lage des Absorptionsmaximums. Nimmt man die gleiche Differenz beim *NaCl* an, so folgt aus den Angaben von G. Cario (vgl. R. Hilsch, Z. Physik **77**, 434. 1932) für das Absorptionsmaximum des *NaCl* ein Wert von 1575 Å. Die Absorptionskurve des *NaCl* verläuft aber nicht ganz so steil wie die des *KCl*, so dass mithin $\lambda_{max} = 1575$ Å wohl als obere Grenze des Absorptionsmaximums anzusehen ist. Demnach dürfte der Wert $\lambda_{max} = 1570$ Å, der neben dem schon unwahrscheinlich kleinen Wert $\lambda_{max} = 1560$ Å der Berechnung zugrunde gelegt wurde, als bester Wert anzusprechen sein. [2]) Die geringere Genauigkeit der n-Werte bei *RbCl* beeinträchtigt die Genauigkeit der Berechnung der a_1- und c_1-Werte nicht, weil es vor allem auf den $\bar{x}$-Wert ankommt.

fahrens[1]) liegende Übereinstimmung der C_1-Werte und entsprechend der p_1-Werte (Spalte VI und VII). Und ebenso besitzen die ν_2^2-Werte (Spalte III), die ja eine vereinfachende Zusammenfassung von Konstanten des Cl^--Ions und des jeweiligen Kations darstellen, eine plausible Abstufung, denn ein Ansteigen dieser Werte von Rb^+ zum Na^+ ist sowohl wegen der Vergrösserung der Gitterenergie als auch wegen der Erhöhung der Elektronenbindungsfestigkeit dieser Kationen in der genannten Reihenfolge zu erwarten. In der Fig. 1 kommt die Gleichheit der C_1-Werte durch die parallele Lage der nach unten gezeichneten Tangenten zum Ausdruck, wobei der p_1-Wert beim *NaCl*, entsprechend Formel (b) mit 0·23 angesetzt wurde. Es zeigt sich also, dass eine Extrapolation unter Benutzung der Absorptionsdaten keinen so grossen Unterschied der p_1-Werte zwischen *NaCl* und *KCl* liefert,

Tabelle 3. **Berechnete und beobachtete Dispersion des Natriumchlorids**[2]).

λ in Å		(a) $\varphi = \frac{0·15780}{3·9600 - x} + \frac{3·06482}{11·4968 - x}$		(b) $\varphi = \frac{0·13836}{3·8810 - x} + \frac{3·05738}{11·2739 - x}$	
	φ_{beob}	φ_{ber}	$(\varphi_{ber} - \varphi_{beob}) \cdot 10^5$	φ_{ber}	$(\varphi_{ber} - \varphi_{beob}) \cdot 10^5$
1854	0·46281	0·46281	0	0·46280	− 8
1862	0·45999	0·45997	− 2	0·45994	− 5
1935	0·43840	0·43844	+ 4	0·43834	− 9
1977	0·42850	0·42872	+ 22	0·42861	+ 11
2000	0·42360	0·42373	+ 13	0·42364	+ 4
2110	0·40476	0·40491	+ 15	0·40489	+ 13
2144	0·40006	0·40006	+ 0	0·40010	+ 4
2194	0·39375	0·39377	+ 2	0·39383	+ 8
2312	0·38151	0·38172	+ 21	0·38184	+ 33
2573	0·36305	0·36314	+ 9	0·36338	+ 33
2748	0·35443	0·35445	+ 2	0·35473	+ 30
3403	0·33569	0·33548	− 21	0·33583	+ 14
3944	0·32764	0·32738	− 26	0·32776	+ 12
4415	0·32317	0·32285	− 32[3])	0·32324	+ 7
4861	0·32020	0·31981	− 39[3])	0·32020	± 0
5461	0·31734	0·31691	− 43[3])	0·31739	− 3
5893	0·31582	0·31537	− 45[3])	0·30577	− 5
6438	0·31436	0·31387	− 49[3])	0·31428	− 8
6563	0·31408	0·31334	− 84[3])	0·31399	− 9
		Abweichung im Mittel:	23		11

[1]) Sie wurde für die C_1-Werte früher zu 5% abgeschätzt, vgl. Mitt. 7. [2]) In den Formeln ist der kürzeren Schreibweise wegen die Einheit von x in 10^{30} sec^{-2} ausgedrückt. [3]) Die systematische Vergrösserung der Differenzen $\varphi_{ber} - \varphi_{beob}$ gemäss Formel (a) im Gebiet der langen Wellen rührt daher, dass der Wert y_0 ursprünglich graphisch etwa 1 ‰ zu hoch extrapoliert worden war. Diese Abweichungen sind ganz ohne Belang für die Schlüsse bezüglich ν_1 und c_1.

Tabelle 4. **Berechnete und beobachtete Dispersion des Rubidiumchlorids**[1]).

λ in mμ	φ_{beob}	$\varphi = \frac{0·0886}{3·67 - x} + \frac{2·6986}{10·5822 - x}$ φ_{ber}	$(\varphi_{\text{ber}} - \varphi_{\text{beob}}) \cdot 10^4$
193·5	0·4219	0·4219	± 0
199·0	0·4065	0·4076	+ 11
202·6	0·3976	0·3970	− 6
206·3	0·3898	0·3891	− 7
210·0	0·3829	0·3828	− 1
214·4	0·3758	0·3757	− 1
219·4	0·3688	0·3688	− 0
226·5	0·3604	0·3604	± 0
231·2	0·3555	0·3561	+ 6
254	0·3390	0·3386	− 4
265	0·3321	0·3325	+ 4
275	0·3277	0·3282	+ 5
289	0·3222	0·3224	+ 2
296	0·3198	0·3204	+ 6
302	0·3182	0·3185	+ 3
313	0·3153	0·3154	+ 1
334	0·3106	0·3106	± 0
365	0·3054	0·3051	− 3
405	0·3008	0·3002	− 6
436	0·2982	0·2973	− 9
492	0·2947	0·2937	− 10
546	0·2923	0·2911	− 12
577	0·2912	0·2903	− 9

Abweichung vom Mittel: 4·6

wie ihn HERZFELD und WOLF errechneten ($KCl: p_1 = 0·25$, $NaCl: p_1 = 0·19$), selbst wenn man für das Absorptionsmaximum den unwahrscheinlichen Wert $\lambda_{max} = 1560$ Å annehmen würde. Ferner sieht man, dass sich beim *NaCl* keinesfalls ein kleineres p_1 ergibt.

In den Tabellen 3 und 4 sind nun auch die beobachteten und errechneten Werte, die für *KCl* schon früher angegeben wurden[2]), einander gegenübergestellt. Für *NaCl* (b) sind die maximalen Abweichungen der berechneten Werte von den beobachteten nicht grösser als nach der dreigliedrigen Formel von HERZFELD und WOLF; die mittlere Abweichung vom Mittel ist nach Formel (b) der Tabelle 3 ±11, bei HERZFELD und WOLF in Formel IIa ±10 Einheiten der 5. Dezimale[3]).

[1]) Vgl. Fussnote 1 zu Tabelle 3. [2]) Vgl. Mitt. 7. [3]) Eine noch bessere Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten ist mit einer zweigliedrigen Dispersionsformel nicht zu erwarten, auch müsste man dazu die Brechungsindices auf Vakuum umrechnen.

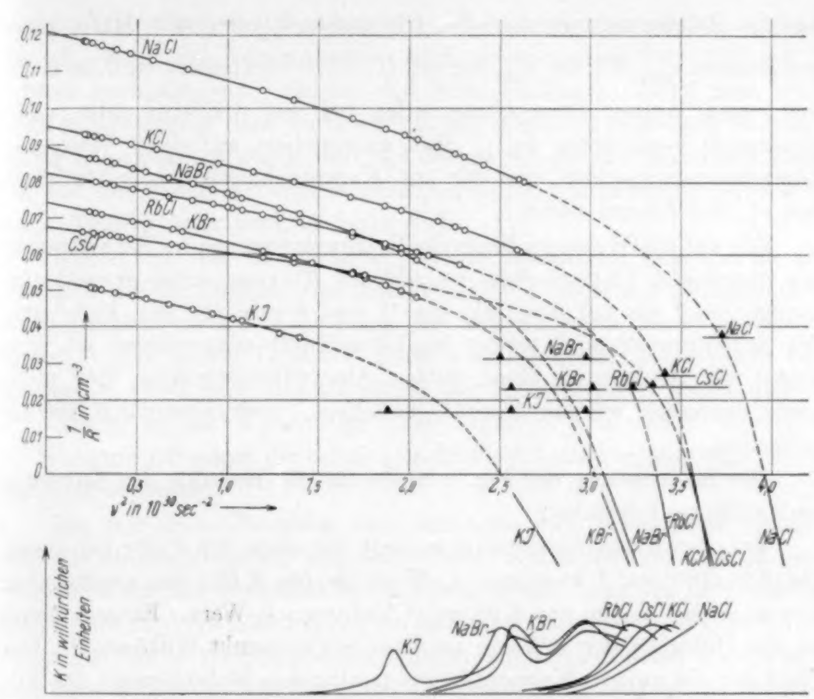


Fig. 1. Vergleich der reziproken Dispersionskurven kristallisierter Alkalihalogenide.

2. *NaBr*, *KBr*, *KJ*.

Es empfiehlt sich, vor der Besprechung der Rechnungsergebnisse beim *CsCl* erst die Bromide und das Kaliumjodid zu diskutieren. Hilsch und Pohl fanden, dass die Absorptionsgebiete derselben sich aus mehreren nahe beieinander liegenden Streifen zusammensetzen. Man kann also eine hyperbolische Extrapolation nicht benutzen, weil eine die Dispersion bis zu den letzten gemessenen Wellenlängen wiedergebende Formel sich, selbst in erster Näherung, nicht zweigliedrig darstellen lässt. Wie schon früher angedeutet[1]), kann man in solchen Fällen einen Schwerpunkt der Absorptionsstreifengruppe annehmen[2]).

[1]) Vgl. Mitt. 6, S. 367, Fussnote 1. [2]) Der Versuch der rechnerischen Behandlung dieser Dispersionskurven nach dem bei den Chloriden benutzten Verfahren unter Verwendung des Schwerpunktes zeigte, dass die auf die Vielheit der Absorptionsstreifen zurückzuführenden Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten φ-Werten sich sehr stark bemerkbar machen. Man muss sich also mit einer rohen graphischen Extrapolation unter Benutzung des Schwerpunktes begnügen.

In der Zeichnung wurden die Dispersionskurven mit Hilfe eines gemittelten ν^2_{max}-Wertes, $\nu^2_{max} = \bar{x} = \frac{1}{2}(\bar{x}_1 + \bar{x}_2)$ extrapoliert, weil die Höhe der ersten beiden Absorptionsstreifen bei den Alkalibromiden nicht wesentlich verschieden ist[1]). Man extrapoliert auf diese Weise ein Eigenfrequenzquadrat, das wir zur Kennzeichnung seiner Herkunft mit $\nu^2_{1,2}$ bezeichnen wollen.

Die auf die Weise zu findende Neigungstangente im Schnittpunkt der reziproken Dispersionskurve mit der Abszissenachse erweist sich weniger steil als bei den Chloriden[2]) und würde für den Fall, dass der Schwerpunkt noch weiter im Ultraviolett anzunehmen ist, was wegen der Andeutung eines dritten Absorptionsstreifens, der nicht mehr gemessen werden konnte, naheliegt, noch wesentlich flacher verlaufen.

Die Betrachtung der Fig. 1 ergibt für die Bromide des Natriums und Kaliums folgendes:

Von den Absorptionsmaximis liegt das erste für *NaBr* bei einem um $0{\cdot}06 \cdot 10^{30}\,\mathrm{sec}^{-2}$ kleineren $\bar{x}_1$-Wert als für *KBr*, das zweite aber nur mehr bei einem um $0{\cdot}03\,\mathrm{sec}^{-2}$ kleineren $\bar{x}_2$-Wert. Entsprechend ist die Differenz der $\bar{x}$-Werte bei dem Schwerpunkt $0{\cdot}045\,\mathrm{sec}^{-2}$. Der Wert für die molare Konzentration (reziprokes Molvolumen) des kristallisierten *NaBr* ist aber 33 % grösser als der des kristallisierten *KBr*, was in den Ordinatenwerten der im oberen Teil in Fig. 1 eingezeichneten Absorptionsmaxima ▲ zum Ausdruck kommt. Folglich muss bei Annahme eines analogen Verlaufes der reziproken Dispersionskurven mit parallelen Schnittpunktstangenten, d. h. gleichen C_i-Werten für *KBr* und *NaBr* (vgl. das Ergebnis bei den Chloriden), die $0{\cdot}3 \cdot 10^{30}$ sec^{-2} betragende Differenz $\nu^2_{1,2} - \nu^2$ für *NaBr* also auch um etwa 33 % grösser sein als für *KBr*.

---

1) Wenn H. Schröter (Z. Physik **67**, 30. 1931) angibt, dass sich die Kurve der Brechungsindices des *NaBr* bis zum ersten beobachteten Absorptionsmaximum extrapolieren lässt, so ist das, sofern man nicht an ein bestimmtes Gesetz für die Extrapolation gebunden ist, natürlich auch möglich. Eine Berücksichtigung der ferneren Absorptionsstreifen findet dabei natürlich nicht statt. Dagegen ist hier die gewählte Extrapolation mit dem Verlauf einer Hyperbel besser im Einklang. Ein Analogon für das Schwerpunktsverfahren stellen die Resultate der Elektronenreflexionsversuche von R. Hilsch (Gött. Nachr. Math. Phys. Kl. **1931**, 203, sowie Z. Physik **77**, 427. 1932) dar, in denen sich bei *KJ* an Stelle der in Absorption beobachteten Streifengruppe ein einziges breites Reflexionsminimum ergab. Vgl. G. Scheibe, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 363. 1930. 2) Vgl. K. L. Wolf. loc. cit.

Es ergibt sich bei Benutzung des Schwerpunktes graphisch, dass der $\nu_{1,2}^2$-Wert des Natriumsalzes auch absolut etwa $0{\cdot}05 \cdot 10^{30}$ sec^{-2} grösser herauskommt, als der des Kaliumsalzes[1]). Zieht man nun auch in Erwägung, dass der Schwerpunkt möglicherweise noch zu langwellig angenommen wurde, so folgt daraus mit grosser Sicherheit, dass die auf die ganze Absorptionsstreifengruppe bezogenen $\nu_{1,2}^2$-Werte[2]) beim *NaBr* grösser sind als beim *KBr*.

Dieses, die Abstufung der $\nu_{1,2}^2$-Werte betreffende Ergebnis ist im Hinblick auf die regelmässige Abstufung der Differenzen zwischen den Molrefraktionswerten dieser Salze und den Summen der Ionenrefraktionen (vgl. I, sowie Tabelle 6, Zeile 3 und 5 dieser Arbeit) sehr befriedigend, weil man die Abstufung der langwelligsten beobachteten ν_{max}^2-Werte in der Reihenfolge *LiBr* > *KBr* > *NaBr* > *RbBr* zunächst als Widerspruch gegen die refraktometrischen Untersuchungsergebnisse empfinden musste.

Die mit dem Übergang vom Ionengas zum Ionengitter einhergehende starke Vergrösserung der molaren Konzentration bewirkt einmal durch die auf merkliche Werte anwachsende Lorentz-Lorenzsche Kraft eine Rotverschiebung der im dampfförmigen oder gelösten[3]) Zustand mit den ν_1^2-Werten zusammenfallenden Absorptionsstreifen, zweitens aber wegen des Einflusses der Gitterenergie, gegen welche bei Ablösung des Elektrons im Kristall Arbeit zu leisten ist, eine Ultraviolettverschiebung, die in erster Linie auf die elektrostatischen Felder zurückzuführen ist[4]).

Der Rotverschiebungseffekt geht nach Formel (2) (siehe weiter unten) proportional mit der molaren Konzentration (N_1), der Ultraviolettverschiebungseffekt aber, wenn man zunächst von den anderen energetischen Grössen absieht, linear nur mit der 3. Wurzel aus der molaren Konzentration, weil das Madelungsche Potential dem Elementarabstand umgekehrt proportional ist. Also kann die Rotverschiebung dann überwiegen, wenn die ν_1^2-Werte nicht sehr weit auseinander liegen, aber die Volumunterschiede beträchtlich sind, wie das bei Vergleich von *KBr* und *NaBr* festzustellen ist.

---

[1]) Die Umkehrung würde sich sogar schon bei Extrapolation mittels der ersten Absorptionsmaxima bei Annahme gleicher Übergangswahrscheinlichkeiten und Neigungstangenten bemerkbar machen. [2]) Ihr Abstand würde bei Bezugnahme auf die ganze Absorptionsstreifengruppe noch grösser ausfallen. [3]) Vgl. S. 197. [4]) Vgl. S. 180, Fussnote 1, ferner M. Born, Z. Physik **79**, 62. 1932, sowie W. Klemm, Z. Physik **82**, 529. 1932.

Die Tatsache, dass der kurzwellige Absorptionsstreifen des *NaBr* nicht mehr so stark gegen den entsprechenden des *KBr* verschoben ist, wie der langwelligere, kann mittels Formel (2)[1])

$$\nu_A^2 = \nu_1^2 - \frac{e^2 N_1 \cdot p_1}{3\pi m (1-q)} \qquad (2)$$

verständlich gemacht werden. Zwar ist zu berücksichtigen, dass es sich nicht um die Frequenz ν_A, sondern um $\bar{\nu}_{max}$ handelt, doch müssen sich diese beiden Werte bei gleicher Grösse der Dämpfung, die wir hier wegen der Ähnlichkeit der Absorptionskurven von *NaBr* und *KBr* anzunehmen haben, miteinander symbat ändern.

In unmittelbarer Nähe des ersten ultravioletten Absorptionsstreifens auf dessen langwelliger Seite (vgl. das Beispiel des *KCl* in Mitt. 6) wirkt sich die Grösse q_1 auf die Refraktion mit einem Betrage von noch nicht 50% aus. Auf der kurzwelligen Seite eines Absorptionsstreifens fällt nun die Refraktion steil ab, weil der Anteil der Refraktion, der auf die erste Eigenfrequenz zurückzuführen ist, negativ wird [vgl. Mitt. 6 Formel (6a) auf S. 358] und anormale Dispersion zeigt.

Folgt dicht auf den ersten nach kürzeren Wellen hin ein zweiter Absorptionsstreifen, so ist unmittelbar vor diesem die Grösse q_2, die nunmehr den Refraktionsanteil aller anderen Streifen mit Ausnahme des zweiten bedeutet, durch die anormale Dispersion besonders erniedrigt, und demzufolge ist $(1-q_2)$ vergrössert, und es muss die nach (2) zu berechnende Rotverschiebung kleiner sein als im Falle des ersten Absorptionsstreifens, wenn man die Grössen p_1 und p_2 als nicht wesentlich verschieden ansieht, was bei der annähernd gleichen Höhe der ersten und zweiten Absorptionsstreifen der Bromide plausibel ist.

Die Rotverschiebung, welche die Absorptionsstreifen eines Salzes wegen der Lorentz-Lorenzschen Kraft erfahren, müssen sich also beim langwelligsten Streifen am stärksten und entsprechend beim kurzwelligsten am schwächsten bemerkbar machen. Das wird durch den Vergleich des Absorptionsspektrums von *NaBr* und *KBr* bestätigt[2]).

In Fig. 1 ist auch noch für *KJ* die Dispersion nach den Messungen von Gyulai eingetragen. Es besteht hier keine Vergleichsmöglichkeit mit einem anderen Jodid. Doch kann man sich an Hand der Figur leicht davon überzeugen, dass der C_1-Wert, den man etwa durch Be-

---

[1]) Vgl. Mitt. 6, S. 358, Formel (10) und Fussnote 3. [2]) Es ist bemerkenswert, wieweit sich die Folgerungen aus der klassischen Dispersionstheorie bei der Diskussion des Beobachtungsmaterials bestätigt finden.

nutzung eines Schwerpunktes zwischen dem ersten und zweiten Maximum finden würde, wegen der flacheren Lage der Tangente grösser ist als bei den Chloriden und Bromiden.

Die Tatsache, dass das erste Absorptionsmaximum des NaJ langwelliger ist als das des KJ[1]), ist zwanglos wie bei den Bromiden zu deuten. Auch hier stehen die molekularen Konzentrationen annähernd wieder im Verhältnis 1·3 : 1.

3. Vergleich des *CsCl* mit anderen Chloriden.

Im Falle des Caesiumchlorids liegen neue Messungen der Brechungsindices bis zur Wellenlänge 2265 Å vor, die im Anschluss an interferometrische Bestimmungen im Sichtbaren von P. Wulff und D. Schaller[2]) nach einer photographischen, auf dem Minimum der Ablenkung beruhenden Methode von P. Wulff und Th. F. Anderson gewonnen wurden. Das Experimentelle wird wegen einiger Besonderheiten in einer getrennten Publikation gebracht. Die n-Werte bis $\lambda = 2749$ Å sind auf eine Einheit, die Werte bis $\lambda = 2265$ Å auf zwei Einheiten der vierten Dezimale zuverlässig. In Tabelle 5 sind zwecks Vergleichs der berechneten Dispersionskurve mit der beobachteten die φ-Werte angegeben. Die für die Berechnung der Dispersionsformel verwendeten Daten sind bereits in Tabelle 1 enthalten.

Wie Tabelle 5 zeigt, lässt sich die Dispersion des $CsCl$ durch eine zweigliedrige Formel

$$\varphi = \frac{0.11834 \cdot 10^{30}}{3.5500 \cdot 10^{30} - x} + \frac{3.87720 \cdot 10^{30}}{12.2230 \cdot 10^{30} - x}$$

sehr gut wiedergeben. Die mittlere Abweichung zwischen den berechneten und beobachteten φ-Werten von 0·00007 ist kleiner als beim $NaCl$[3]) und KCl[4]). Nach Multiplikation des Ausdruckes für φ mit dem Molvolumen findet man $C_1 = 5.00 \cdot 10^{30}$, und daraus folgt $p_1 = 0.30$, also eine andere Oszillatorenstärke für die erste Eigenfrequenz des $CsCl$ als bei den Chloriden des $NaCl$-Typus.

---

[1]) Hier ist ferner beim zweiten Absorptionsstreifen gar kein Unterschied mehr zwischen NaJ und KJ vorhanden, während sich beim dritten Absorptionsstreifen schon eine Umkehrung der Verhältnisse ergibt, weil $(1-q_3)$ hier besonders gross sein muss, der Rotverschiebungseffekt also absolut genommen sehr klein wird.
[2]) Vgl. Mitt. 8. [3]) Vgl. S. 185, Tabelle 3. [4]) Vgl. Mitt. 7, S. 379. Dass die Fehlergrenze für $CsCl$ kleiner ist, hängt auch mit dem kürzeren Stück, über welchem die Dispersion untersucht wurde, zusammen.

Tabelle 5. **Berechnete und beobachtete Dispersion des Caesiumchlorids.**

λ in Å	φ_{beob}	$\varphi = \frac{0{\cdot}11834 \cdot 10^{30}}{3{\cdot}55 \cdot 10^{30} - x} + \frac{3{\cdot}87720 \cdot 10^{30}}{12{\cdot}2230 \cdot 10^{30} - x}$ φ_{ber}	$(\varphi_{ber} - \varphi_{beob}) \cdot 10^5$
2265	$0{\cdot}4362_7$	0·43626	− 1
2288	$0{\cdot}4337_3$	0·43376	+ 3
2312	$0{\cdot}4312_5$	0·43137	+ 12
2573	$0{\cdot}4109_7$	0·41106	+ 9
2749	$0{\cdot}4015_1$	0·40163	+ 12
3467	$0{\cdot}3801_1$	0·38016	+ 5
3612	$0{\cdot}3775_2$	0·37756	+ 4
4416	$0{\cdot}3678_9$	0·36795	+ 6
4678	$0{\cdot}3660_3$	0·36596	− 7
4800	$0{\cdot}3651_9$	0·36514	− 5
5086	$0{\cdot}3635_4$	0·36346	− 8
5339	$0{\cdot}3622_9$	0·36221	− 7
5379	$0{\cdot}3620_7$	0·36203	− 4
5461	$0{\cdot}3618_1$	0·36167	− 14
5896	$0{\cdot}3601_5$	0·36003	− 12
6708	$0{\cdot}3579_0$	0·35781	− 9
		Mittlere Abweichung:	7

Zur Prüfung der Frage, ob die in die Reihe der anderen Alkalichloride nicht hineinpassende Differenz ($R_{krist} - R_{Ionen}$) beim $CsCl$ (vgl. Tabelle 6, Zeile 5) allein auf die Energie des ersten Absorptionsprozesses zurückzuführen ist, dessen ν_{max}-Wert in der Reihe $NaCl > KCl > CsCl > RbCl$ ebenfalls eine Sonderstellung einnimmt, sind die hier ermittelten Eigenfrequenzen ν_1^2 heranzuziehen (vgl. Tabelle 6, Zeile 9). Für den systematischen Gang der Cl^--Ionenrefraktionswerte in Zeile 6 und 7 der Vertreter des Steinsalztypus sind, was den Anteil des ersten Gliedes der Dispersionsformel betrifft, wegen der Konstanz von C_1 (Zeile 11) nur die ν_1^2-Werte verantwortlich, beim $CsCl$ muss jedoch auch der veränderte C_1-Wert berücksichtigt werden. Die Beiträge der ersten Eigenfrequenzen zur Refraktion sind aus Zeile 13 und 14 ersichtlich. Dabei fällt auf, dass die der Zeile 7 entsprechenden, auf das $RbCl$ bezogenen Differenzen der ersten Glieder in den Dispersionsformeln:

$$\left(\frac{C_1}{\nu_1^2}\right)_{MeCl} - \left(\frac{C_1}{\nu_1^2}\right)_{RbCl}$$

für das $CsCl$ einen positiven Beitrag liefern statt einen negativen, wie er nach Zeile 9 und 7 nur im Falle unveränderten C_1-Wertes herauskommen würde.

Tabelle 6. **Vergleich der Dispersionskonstanten der Alkalichloride.**

		NaCl	*KCl*	*RbCl*	*CsCl*
1	$\frac{M}{d}$	26·97	37·49	43·14	42·19
2	$R^{\infty}_{\text{krist}}$	8·28	10·53	12·19	14·79
	$R^{\infty}_{\text{Ionen}}$ [1]	9·23 (9·33)	10·90 (11·00)	12·34 (12·44)	15·05 (15·19)
3	$\Delta R^{\infty}_{\text{krist}}$	— 0·95 (— 1·05)	— 0·37 (— 0·47)	— 0·15 (— 0·25)	— 0·30 (— 0·40)
4	R^{D}_{krist}	8·52	10·83	12·55	15·20
	R^{D}_{Ionen}	9·57	11·30	12·84	15·60
5	$\Delta R^{D}_{\text{krist}}$	— 1·05	— 0·47	— 0·29	— 0·40
6	$\Delta (R^{D}_{Cl^-})_{\text{krist}}$ [2]	— 1·11	— 0·72	— 0·60	(— 0·8)
7	$\Delta (R^{D}_{Cl^-})_{(MeCl)} - \Delta (R^{D}_{Cl^-})_{(RbCl)}$	— 0·51	— 0·12	± 0·00	(— 0·2)
8	$\nu^2_{\max} \cdot 10^{-30}$	3·650	3·405	3·227	3·340
9	$\nu_1^2 \cdot 10^{-30}$	3·881	3·562	3·367	3·550
10	$\nu_2^2 \cdot 10^{-30}$	11·274	10·927	10·582	12·223
11	$C_1 \cdot 10^{-30}$	$3·8_3$	$3·7_3$	$3·8_3$	$5·0_0$
12	$C_2 \cdot 10^{-30}$	$82·_4$	$103·_7$	$116·_4$	$163·_6$
13	$\frac{C_1}{\nu_1^2}$	0·961	1·047	1·137	1·410
14	$\left(\frac{C_1}{\nu_1^2}\right)_{MeCl} - \left(\frac{C_1}{\nu_1^2}\right)_{RbCl}$	— 0·176	— 0·090	± 0·000	+ 0·273
15	U in kcal	202·8	184·2	175·5	163·2
16	$U_{NaCl} : U_{KCl} : U_{RbCl} : U_{CsCl}$	1·100	1·050	1·075	
17	$(\nu_1^2)_{NaCl} : (\nu_1^2)_{KCl} : (\nu_1^2)_{RbCl} : (\nu_1^2)_{CsCl}$	1·090	1·055	$1·05_2$	

[1]) Die Werte dieser Zeile sind auf Grund des aus HEYDWEILLERS Angaben entnommenen Wertes $\left(R^D_{(Cl^-)_{\text{aq}}} - R^{\infty}_{(Cl^-)_{\text{aq}}}\right) = 0·34$ berechnet. Schreibt man die Dispersion des kristallisierten *NaCl* dem Cl^- allein zu, so ist $\left(R^D_{Cl^-_{\text{krist}}} - R^{\infty}_{Cl^-_{\text{krist}}}\right) = 0·24$ also kleiner. Die Werte aus dieser letzteren Differenz sind in Zeile 2 und 3 in Klammern angegeben. Neuere Präzisionsmessungen der Dispersion des Wassers und verdünnter Lösungen von A. KRUIS bestätigen die HEYDWEILLERschen Angaben und liefern $\left(R^D_{(Cl^-)_{\text{aq}}} - R^{\infty}_{(Cl^-)_{\text{aq}}}\right)$ zwischen 0·31 und 0·33. Das bedeutet eine Änderung der Dispersion des Cl^- beim Übergang vom Kristall zur Lösung. Danach muss man mit der Möglichkeit rechnen, dass auch für gasförmige freie Ionen die Dispersion eine andere ist als für gelöste Ionen, und es ist zu erwarten, dass der Unterschied zwischen Lösung und Gas mit steigender Frequenz zunimmt. [2]) Für die

Demnach ist der gegen *RbCl* negativere Effekt des *CsCl* gar nicht auf Änderungen im ersten Term der Dispersionsformel des Cl^- zurückzuführen, sondern offenbar durch die ferneren Energiestufen bedingt.

So fällt auch beim *CsCl* ν_2^2 aus der Reihe der entsprechenden, alle ferneren Energiestufen zusammenfassenden (vgl. Mitt. 7) zweiten Eigenfrequenzquadrate der anderen Alkalichloride heraus und ist sogar noch grösser als beim *NaCl* (vgl. Zeile 10), obwohl nicht nur der Madelungsche Anteil der Gitterenergie U (in Zeile 15), sondern auch die Abstufung der Bindungsfestigkeit der äusseren Elektronen in der Reihenfolge $Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ für das *CsCl* eine Verkleinerung der ν_i^2-Werte des Cl^- und des Cs^+, also auch eine Verkleinerung von ν_2^2 erwarten lassen.

Man sieht übrigens auch, dass die Beiträge der ersten Eigenfrequenz der anderen Alkalichloride vielleicht noch beim *KCl*, bei Zulassung einer entsprechend weiten Fehlergrenze, keinesfalls aber beim *NaCl*[1]) ausreichen, um die Werte $\Delta R^D_{\text{Anion}}$ in Zeile 7 zu erklären und muss also auch bei den Alkalichloriden des *NaCl*-Typus annehmen, dass nicht nur die erste, sondern auch die ferneren Eigenfrequenzen ebenfalls und zwar hier durch eine regelmässige Abstufung ihrer Grösse zu der beobachteten Abstufung des refraktometrischen Effektes beitragen.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Elektronenreflexionsversuchen von R. Hilsch[2]), wo im Falle des *NaCl* und *KCl* eine geringe, aber merkliche, zu höheren Voltzahlen weisende Verschiebung der Kurven der Reflexionsminima des *NaCl* zwischen 10 und 15 Volt und bei 20 Volt in Erscheinung tritt.

Ferner sei noch auf Zeile 16 und 17 der Tabelle 6 hingewiesen, wo die Quotienten aus den Madelungschen Potentialen einerseits und den ν_1^2-Werten andererseits gegenübergestellt werden. Man findet weitgehende Übereinstimmung derselben, solange man beim *NaCl*-Typus bleibt. Ob dieser Übereinstimmung eine tiefere Bedeutung zukommt, muss man vorläufig dahingestellt sein lassen.

Ohne Zweifel kann man aber im Hinblick auf die Refraktionswerte sagen, dass, solange man beim gleichen Gittertypus bleibt, die Abweichungen der R_{krist}-Werte von der Additivität wegen der Verschiebung der ν_1^2-Werte ihre Ursache in erster Linie in Veränderungen

---

Diskussion werden die nach der Beziehung $\Delta R = C \cdot \frac{R^2_{\text{Anion}}}{r^4}$ (vgl. K. Fajans, IV. Mitt.) berechneten $\Delta R^D_{Cl^-}$-Werte und nicht die $\Delta R^\infty_{Cl^-}$-Werte verwendet, weil diese wegen der noch bestehenden Unsicherheit (vgl. S. 193, Fussnote 1) weniger empfehlenswert erscheinen.

[1]) Das würde auch bei Zugrundelegung der Dispersionsformel (a) (vgl. S. 185) gelten. [2]) Vgl. R. Hilsch, Z. Physik 77, 427. 1932.

der Höhe des Energieniveaus und nicht der Wahrscheinlichkeit der photochemischen Elementarprozesse haben.

Das Verhalten von *CsCl* dagegen zeigt, dass bei Veränderung des Gittertypus die Abweichung der Refraktion von der Additivität auch von der Veränderung der Wahrscheinlichkeitsgrösse C_1 wenigstens mittelbar abhängt[1]). Vergleicht man die untereinander praktisch gleichen C_1-Werte der Alkalichloride vom *NaCl*-Typus mit dem des *CsCl*, so ergibt sich das Verhältnis

$$\frac{C_{1_{NaCl}}}{C_{1_{CsCl}}} = \frac{3{\cdot}7_5}{5{\cdot}0} = \frac{6}{8}.$$

Es ist vielleicht kein Zufall, dass dieses Verhältnis dem der Koordinationszahlen beider Kristalltypen entspricht, da die ersten Absorptionsgebiete als Übergänge des Elektrons zum benachbarten Anion gedeutet werden[2]).

D. Energiestufen und Übergangswahrscheinlichkeiten bei gelösten Halogenionen.

1. Allgemeine Vorbemerkungen.

Ein ganz besonderes Interesse beanspruchen nun die Refraktions- und Dispersionswerte der gelösten Alkalihalogenide. Für die Refraktionswerte der *D*-Linie liegen die Präzisionsmessungen des hiesigen Laboratoriums (vgl. die Literaturhinweise am Anfang der Arbeit), für die Dispersionsmessungen die Daten der auf A. Heydweillers Veranlassung ausgeführten Arbeiten von K. Lübben und O. Grube vor. Eine Zusammenstellung der auf unendliche Verdünnung extrapolierten Refraktion ist in der zusammenfassenden Arbeit von Heydweiller[3]) zu finden.

---

[1]) Vgl. die verwandten Ergebnisse beim $PbCl_2$ von P. Wulff und A. King, Mitt. 9. [2]) Vgl. W. Klemm, Z. Physik, loc. cit. [3]) A. Heydweiller, Physikal. Z. **26**, 526. 1925, ebenda weitere Literatur (vgl. dort Tabelle IX, S. 541). Die Dispersion im Ultraviolett wurde, anschliessend an die mit dem Pulfrichschen Refraktometer im Sichtbaren ermittelte Refraktion, mit Hilfe eines geteilten Troges, dessen eine Hälfte mit Wasser, dessen andere mit Lösung gefüllt wurde, photographisch bestimmt. Fehler sind daher für das Ultraviolett eher in dem Absolutwerte der Refraktion als in den relativen Refraktionswerten zu erwarten. Wir haben also Grund, den Dispersionsangaben zu trauen. Die absoluten Werte der Refraktion im sichtbaren Gebiet konnten im Falle des *NaCl* durch neuere Präzisionsmessungen kontrolliert werden und ergaben keine für die Genauigkeit der vorliegenden Untersuchung ausschlaggebenden Abweichungen.

In der Fig. 2 sind die reziproken Refraktionen nach HEYDWEILLER für verschiedene gelöste Salze aufgetragen.

Absorptionsdaten stehen aus den Arbeiten von G. SCHEIBE (loc. cit.), H. FROMHERZ mit W. MENSCHICK und H. DIAMOND (loc. cit.) zur Verfügung. Die Lage des ersten ultravioletten Absorptionsstreifens gelöster Bromide und Jodide ergibt sich danach im Gegensatz zu den Kristallen als unabhängig vom Kation. Bei den Chloriden wurde eine sehr geringe Konzentrationsabhängigkeit der Lage des ganzen Streifens festgestellt, bei den Bromiden und Jodiden mit steigender Konzentration nur eine Verbreiterung des Absorptionsgebietes.

Vor der Anwendung des reziproken Darstellungsverfahrens auf gelöste Salze ist zu prüfen, ob die Grösse der Dämpfung ähnliche, auf der Zugrundelegung der vereinfachten Dispersionsformel beruhende Schlüsse wie bei den kristallisierten Salzen zu ziehen gestattet.

Im Falle des Cl^-_{aq}, bei dem die rechnerische Behandlung der Dispersion (vgl. D, 2) durchgeführt wurde, kann man auf Grund der Untersuchung von SCHEIBE die Halbwertsbreite des bei $\lambda = 1810$ Å liegenden Absorptionsstreifens mit $\Delta\nu = 0{\cdot}06 \cdot 10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}$, als halb so gross wie die Halbwertsbreite des Cl^- Absorptionsstreifens in den kristallisierten Alkalichloriden (vgl. Mitt. 6) annehmen. Die daraus sich ergebende kleinere Dämpfungskonstante muss also auf Grund der Gleichung (1, b) in Mitt. 6 (vgl. S. 364) in den ultravioletten Dispersionswerten der gelösten Chloride erheblich kleinere Abweichungen vom Idealverlauf der vereinfachten Dispersionsformel bewirken, als man sie in den kristallisierten Alkalihalogeniden anzunehmen hat, so dass man hier einen noch kleineren Fehler begeht, wenn man das Absorptionsmaximum zur Extrapolation der Eigenfrequenzen benutzt.

Wegen der verkleinerten Dämpfung muss auch das Maximum der k-Kurve näher an das Maximum der $2nk$-Kurve (vgl. Mitt. 6) heranrücken. Letzteres ist von Wichtigkeit im Hinblick auf die im folgenden diskutierten Beziehungen zwischen dem Absorptionsmaximum und der Eigenfrequenz bei gelösten Halogenionen.

Bei in Wasser gelösten Salzen ist die Additivität der Refraktion, also die Konstanz der Ionenrefraktion, experimentell sehr weitgehend für die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Molrefraktionswerte bestätigt[1]); dagegen zeigt sich bei höheren Konzentrationen eine Änderung der Molrefraktionswerte der gelösten Salze, die z. B.

[1]) Vgl. Mitt. IX, XI und XXI.

bei den Halogeniden ausserdem noch sehr stark vom Kation abhängt [gegenseitige Beeinflussung (Deformation) der Ionen und der Lösungsmittelmoleküle[1])]. In der Höhe des mol. Extinktionskoeffizienten für das Absorptionsmaximum und dessen Lage kommt aber eine durch das Kation bedingte Konzentrationsabhängigkeit bei keinem Halogenion zum Vorschein[2]). Den von der Konzentration abhängenden Einfluss der LORENTZ-LORENZschen Kraft können wir auch im Falle gelöster Ionen quantitativ mit Hilfe von Formel (2) diskutieren, der ja über die Beschaffenheit des Systems keine anderen[3]) Voraussetzungen als die der Mehrzähligkeit der Summenglieder mit Eigenfrequenzen zugrunde liegen. Aus ihr ergibt sich wegen der relativen Kleinheit von $(N_1)_{aq}$ eines gelösten Ions $(C_v = 1)$[4]) gegenüber $(N_1)_{krist}$ in seiner reinen kristallisierten Verbindung $\left[\frac{(N_1)_{aq}}{(N_1)_{krist}} \sim \frac{1}{30}\right]$, dass die Rotverschiebung des Absorptionsmaximums (strenger Maximum von $2nk$) gegen die in die Formel einzusetzende Eigenfrequenz ν_1 wesentlich kleiner sein muss[5]). Bei dem grossen spezifischen Volumen eines gelösten Stoffes ist die Grösse $(1-q)$ als Funktion von ν in dem Mischsystem der Lösung fast ausschliesslich durch die Refraktion $\varphi(\nu)$ des Lösungsmittels bestimmt und nimmt für Wasser in der Gegend des Absorptionsmaximums des Cl^- einen Wert von etwa 0·70 an.

Das daraus folgende Resultat, dass in schon relativ konzentrierten Lösungen $(C_v = 1)$ des Cl^- die ν^2-Werte von Absorptionsmaximum und Eigenfrequenz sehr nahe aneinanderrücken, entspricht dem Umstand, dass die LORENTZ-LORENZsche Kraft sehr klein wird. So kann man das gelöste System unter Wegdenken der Lösungsmittelmoleküle wie ein Gas behandeln, was der Anschauung unmittelbar zugänglich wird, wenn man bedenkt, dass in dem Ausdruck $\frac{4\pi}{3}\alpha$, der, mit der wirksamen Feldstärke multipliziert, die auf das Ion wirkende LORENTZ-LORENZsche Kraft darstellt, α sich aus frequenz-

---

[1]) Vgl. Mitt. III, V, VII, VIII, IX, XI, XII, XIII, XIX, XX, XXI, XXII. [2]) Vgl. H. FROMHERZ und Mitarbeiter, loc. cit. Auch liegt die durch fremde Halogenionen bedingte geringe Beeinflussung des Absorptionsgebietes selbst in konzentriertesten Lösungen nicht in der Richtung einer etwa durch die LORENTZ-LORENZsche Kraft bedingten Rotverschiebung. [3]) Wegen der Bedingung isotroper Verteilung der Moleküle (Quasikontinuierlicher Ansatz der LORENTZ-LORENZschen Kraft) vgl. später. [4]) Diese Konzentration wurde der Rechnung in Abschn. D, 2, vgl. S. 199, zugrunde gelegt. [5]) Die Grösse p_1 ändert sich viel weniger als N_1, so dass sie bei dieser Diskussion nicht berücksichtigt zu werden braucht, um so mehr als sie sich bei Übergang vom Kristall zur Lösung verkleinert (vgl. D, 2).

abhängigen Anteilen der einzelnen Bestandteile des Systems zusammensetzt. In der Umgebung der Absorptionsstelle überwiegt nun das der massgebenden Eigenfrequenz zugeordnete α wegen der Resonanz (im klassischen Sinn!) zwischen Lichtwelle und Elektronenschale so entscheidend über die α-Werte der anderen Eigenfrequenzen, dass die Wirkung der letzteren hinter derjenigen der massgebenden Eigenfrequenz weitgehend zurücktritt, was ja auch im Falle der Formel (2) durch die wenig veränderliche Grösse $(1-q)$ zum Ausdruck kommt[1]).

Eine andere Frage, welche die Grösse der LORENTZ-LORENZschen Kraft in Lösung betrifft, ergibt sich allerdings aus den neueren Vorstellungen, welche die Assoziation der Ionen in Lösung betreffen[2]). Der LORENTZ-LORENZsche Ansatz beruht auf der Annahme quasikontinuierlicher Verteilung der Moleküle und gilt nach BORN[3]) auch streng für reguläre D-Gitter. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei einer Assoziation von Ionen die in der Differenz von ν_1 und ν_A zum Ausdruck kommende Wirkung der LORENTZ-LORENZschen Kraft nicht mehr proportional, sondern nur noch symbat mit N_1 geht, beobachtet man doch auch im Falle von Assoziation und beim Verdampfen assoziierender Flüssigkeiten, merkliche Refraktionsänderungen[4]). Doch dürfte es sich hier um eine so weitgehende Verfeinerung der Vorstellungen handeln, dass eine Berücksichtigung derselben vorerst auch qualitativ nichts an den bisher gewonnenen Ergebnissen ändern würde, muss doch auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials sogar die Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktionswerte bei der im folgenden Abschnitt durchgeführten Berechnung vernachlässigt werden. Sie ist bisher einer nur qualitativen Diskussion (D, 3) zugänglich.

HEYDWEILLERs Refraktions- und Dispersionswerte gelöster Salze sind aus konzentrierten Lösungen abgeleitet, die eine Konzentration je nach dem Salz zwischen etwa 1 Mol und maximal 9 Mol pro Liter Wasser besassen. Da die Konzentrationsgänge innerhalb der Genauigkeit der Messungen seiner Mitarbeiter bleiben, wurden der graphischen Darstellung (Fig. 2), zugleich auch wegen der einfacheren Rechnung, Lösungen von einer Konzentration von 1 Mol/Liter zugrunde gelegt. Dabei fällt der Abszissenwert für das Absorptionsmaximum ($\bar{x}$) mit der Eigenfrequenz auf der Abszissenachse schon fast

[1]) Die theoretisch noch nicht geklärte, durch das Lösungsmittel bedingte absolute Rotverschiebung (KUNDTsche Regel, vgl. H. LEY, Handbuch der Physik von GEIGER und SCHEEL **21**, 26) hat mit der LORENTZ-LORENZschen Kraft selbst nichts zu tun, ist aber möglicherweise durch die Grösse $(1-q)$ in Formel (2) mitbedingt. Doch ist es fraglich, ob sich die ganze Rotverschiebung auf diese Weise erklären lassen kann. [2]) Vgl. N. BJERRUM, Ergebn. d. exakt. Naturw. **5**, 125. 1926. [3]) M. BORN, Atomtheorie des krist. Zustandes, S. 729, Berlin-Leipzig 1923. [4]) Vgl. VII. Mitt. der „Refraktometrischen Untersuchungen“ sowie Mitt. 1, 2, 6 und 7 über Refraktion und Dispersion in Gasen und Dämpfen, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 103, 155, 199, 210. 1934.

zusammen[1]). Man kann also praktisch auch ein Zusammenfallen des k-Maximums mit dem $2nk$-Maximum annehmen, selbst wenn man die Dämpfung nicht als kleiner annähme als im Falle der kristallisierten Alkalihalogenide.

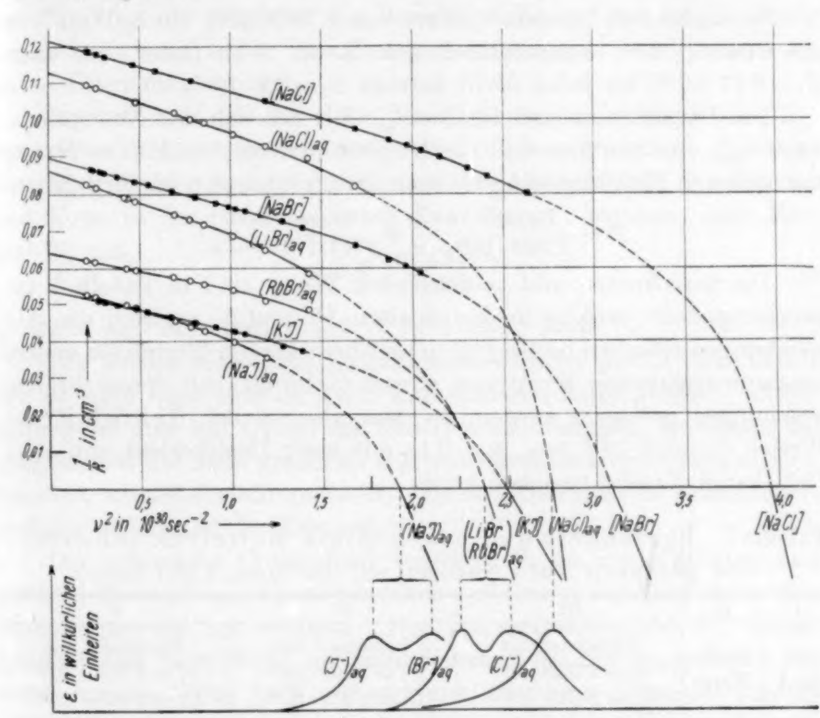


Fig. 2. Vergleich der reziproken Dispersionskurven kristallisierter und gelöster Alkalihalogenide.

2. Die Dispersionskonstanten des gelösten *NaCl* und das optische Verhalten der gelösten Halogenionen.

Nach den Untersuchungen von SCHEIBE (loc. cit.) handelt es sich bei dem Cl^-_{aq} um nur ein Absorptionsgebiet, das die Zusammenfassung zweier nicht aufgelöster Energiestufen darstellt mit einem Maximum bei $\lambda = 1810$ Å und entsprechendem $\nu^2_{max} = 2{\cdot}75 \cdot 10^{30}$. Die Notwendigkeit der Mitberücksichtigung nahe benachbarter, im kurzwelligeren Ultraviolett liegender Teile eines grösseren Absorptionsgebietes, wie

1) Deshalb ist der in Fig. 1 mit ▲ bezeichnete Punkt in Fig. 2 nicht hervorgehoben.

sie bei den Bromiden und Jodiden zu erfolgen hat, fällt also hier fort und damit hat man einen nur sehr engen Spielraum freier Willkür für die Wahl des ν_1^2-Wertes, der in die Rechnung zunächst versuchsweise einzusetzen ist (vgl. Mitt. 7).

So ergibt sich für den ν_1^2-Wert von $2{\cdot}7525 \cdot 10^{30}$ ein c_1-Wert von $c_1 = 0{\cdot}00247 \cdot 10^{30}$ (entsprechend der Konz. 1 Mol/Liter ist dann $C_1 = 2{\cdot}47 \cdot 10^{30}$; im krist. *NaCl* beträgt $C_1 = 3{\cdot}8 \cdot 10^{30}$).

Die Dispersionsformel für $NaCl_{aq}$, mit der sich der Absorptionswert ν_{max} von Scheibe und die Dispersionswerte von Heydweiller am besten in Einklang bringen lassen, ist im folgenden wiedergegeben:

$$R = \frac{2{\cdot}47085 \cdot 10^{30}}{2{\cdot}7525 \cdot 10^{30} - x} + \frac{69{\cdot}5867 \cdot 10^{30}}{8{\cdot}71737 \cdot 10^{30} - x}.$$

Die berechneten und beobachteten Werte sind in Tabelle 7 zusammengestellt, welche in den Spalten IV und V zugleich die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten für andere zusammengehörende Wertpaare ν_1^2 und C_1 bringt, mit denen die Abweichungen grösser[1]) werden, so dass also an der Richtigkeit des Wertes $C_1 = 2{\cdot}5 \cdot 10^{30}$ bzw. $p_1 = 0{\cdot}15$ mit einer Unsicherheit von etwa 10 % kaum Zweifel bestehen kann.

Tabelle 7. **Berechnete und beobachtete Molrefraktionswerte des gelösten** *NaCl* (bezogen auf die Konz. 1 Mol/Liter).

I	II	III		IV		V	
λ in Å	Beob. Werte	Berechnet mit $\nu_1^2 = 2{\cdot}7525 \cdot 10^{30}$ $C_1 = 2{\cdot}4708 \cdot 10^{30}$		Berechnet mit $\nu_1^2 = 2{\cdot}752 \cdot 10^{30}$ $C_1 = 1{\cdot}975 \cdot 10^{30}$		Berechnet mit $\nu_1^2 = 2{\cdot}753 \cdot 10^{30}$ $C_1 = 2{\cdot}9674 \cdot 10^{30}$	
	R_{beob}	R_{ber}	$R_{ber} - R_{beob}$	R_{ber}	$R_{ber} - R_{beob}$	R_{beob}	$R_{ber} - R_{beob}$
2314	12·20	12·20	± 0·00	12·20	± 0·00	12·20	± 0·00
2514	11·21	11·40	+ 0·19[2])	11·43	+ 0·22[2])	11·37	+ 0·16[2])
2749	10·80	10·83	+ 0·03	10·87	+ 0·07	10·67	− 0·13
2982	10·44	10·43	− 0·01	10·48	+ 0·04	10·40	− 0·04
3256	10·10	10·13	+ 0·03	10·16	+ 0·06	10·10	± 0·00
3405	9·96	10·01	+ 0·05	10·05	+ 0·09	10·98	+ 0·02
3612	9·81	9·86	+ 0·05	9·90	+ 0·09	9·83	+ 0·02
4342	9·53	9·53	± 0·00	9·55	+ 0·02	9·51	− 0·02
5893	9·22	9·22	± 0·00	9·23	+ 0·01	9·20	− 0·02
6565	9·16	9·15	− 0·01	9·16	± 0·00	9·14	− 0·02
	Mittlere Abweichung:		0·041		0·055		0·048

[1]) Es sei besonders auf Spalte V hingewiesen, wo die berechneten *R*-Werte im Gebiet des sichtbaren Spektrums systematische Abweichungen zeigen. [2]) Der berechnete *R*-Wert für $\lambda = 2514$ Å weicht für jede benutzte Dispersionsformel vom beobachteten stark ab, so dass hier ein Beobachtungsfehler vorzuliegen scheint.

Mit dem bemerkenswerten Ergebnis, dass die klassische Elektronenzahl, also auch die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit für den in Frage kommenden Absorptionsprozess des Chlorions in Lösung wesentlich kleiner ist als im kristallisierten Zustand[1]), was man aus der Figur bereits graphisch aus der viel steileren Lage der Tangente sehen kann, sind auch die Absorptionsmessungen von Scheibe in guter Übereinstimmung.

Scheibe fand für die Höhe des Absorptionsmaximums von Cl^-_{aq} einen Wert in der Grössenordnung von $\varepsilon = 10^4\,\mathrm{cm}^{-1} \cdot \mathrm{konz.}^{-1}$. Rechnen wir die Höhe der Absorptionsmaxima der Alkalichloride, die Hilsch und Pohl in der Grössenordnung $K = 10^5\,\mathrm{mm}^{-1}$ angeben, nach Formel (3) um

$$\varepsilon = K \cdot \frac{M \cdot 4{\cdot}343}{d \cdot 1000}\text{ }^{2)}, \tag{3}$$

so ergibt sich für krist. KCl $\varepsilon = 1{\cdot}6 \cdot 10^4\,\mathrm{cm}^{-1} \cdot \mathrm{konz.}^{-1}$.

Der molare dekadische Extinktionskoeffizient des Cl^- und damit der p_1-Wert wäre also im Falle kristallisierter Salze grösser. Dieser Schluss ist aber auf Grund der Absorptionsmessungen, bei denen die Intensitäten nur mehr geschätzt und nicht quantitativ ermittelt werden konnten, keinesfalls sehr gesichert. Um so erfreulicher ist seine Sicherstellung auf Grund der Dispersion.

Der gefundene Unterschied zwischen C_1 im kristallisierten und gelösten Zustand war eigentlich schon auf Grund der Lage der ersten Eigenfrequenzen zu erwarten. Die Ionenrefraktion des Cl^- unterscheidet sich beim $NaCl$ im kristallisierten von der im gelösten Zustand nur um etwa 10%. Wenn nun aber eine Verschiebung des ersten Eigenfrequenzquadrates um 30% stattfindet und man eine entsprechend grosse, vor allem aber symbate Verschiebung der ferneren Eigenfrequenzquadrate annimmt (das erhält durch Vergleich der ν_2^2-Werte für gelöstes $NaCl$ ($8{\cdot}7 \cdot 10^{30}$) und kristallisiertes $NaCl$ ($11{\cdot}3 \cdot 10^{30}$) tatsächlich seine Rechtfertigung), dann muss die beträchtliche Verkleinerung der Eigenfrequenzquadrate beim Übergang Kristall—Lösung durch eine entsprechende Verkleinerung aller C_i-Werte kom-

[1]) An dieser Tatsache ändert auch der Umstand nichts, dass man bei kristallisierten Alkalichloriden (vgl. Mitt. 7) mit dem ν^2_{max}-Wert etwas zu grosse Eigenfrequenzen ν_1 und Werte C_1 extrapoliert. Die Berechnung der Dispersion von $[NaCl]$ mit zwei verschiedenen ν_{max}-Werten [vgl. Formel (a) und (b) auf S. 185] gestattet abzuschätzen, dass C_1 bei dem zum Vergleich herangezogenen $[NaCl]_{krist}$ höchstens 10% zu gross ist, so dass C_1 für $(NaCl)_{aq}$ auch dann immer noch 20% kleiner wäre. [2]) Wegen der Definition von ε und K, vgl. A.

pensiert werden, weil die viel kleinere Änderung der Ionenrefraktion sonst nicht möglich wäre.

Andererseits zeigt die Änderung der Ionenrefraktion beim Übergang vom Kristall zur Lösung, dass wegen der annähernden Übereinstimmung der Werte für $\frac{C_1}{\nu_1^2}$ in den Dispersionsformeln den ferneren Eigenfrequenzen und C_1-Werten eine entscheidende Mitwirkung bei den Änderungen der Ionenrefraktion zukommt[1]).

Diese Änderung ist aber derart, dass etwa eine Konstanz der Summe der C_i-Werte im gelösten und kristallisierten Zustand[2]) nicht beobachtet wird.

Zuletzt sei noch darauf hingewiesen, dass die starke Rotverschiebung von ν_1 beim Auflösen des Kristalls in Wasser auch in einer Vergrösserung der Dispersion zum Ausdruck kommt. Es beträgt:

$$(R^D_{\text{krist}} - R^\infty_{\text{krist}})_{NaCl} = 0{\cdot}24\,^{3)} \quad \text{und} \quad (R^D_{\text{aq}} - R^\infty_{\text{aq}})_{NaCl} = 0{\cdot}32\,^{3)}.$$

Die Extrapolation der von HEYDWEILLER angegebenen Dispersionen bei den gelösten Bromiden und Jodiden der Fig. 2 liefert ein analoges Ergebnis wie beim $(NaCl)_{\text{aq}}$. Hier wurde bei der Extrapolation der reziproken Dispersionskurven der gelösten Ionen ebenfalls ein Schwerpunkt verwendet und ebenso wie bei den kristallisierten Salzen als in der Mitte zwischen den ersten beiden Absorptionsmaximis liegend angenommen. Wegen der Unabhängigkeit der Lage der Absorptionsmaxima gelöster Alkalihalogenide vom Kation sind für Vergleiche mit kristallisierten Salzen auch die Dispersionen gelöster Salze mit anderem Kation zu verwenden.

Wenn man im Falle der Bromide, insbesondere auf Grund der Lage der reziproken Dispersionskurve des $(LiBr)_{\text{aq}}$, Zweifel haben kann, ob die Neigungstangente des hydratisierten Ions gegenüber dem kristallisierten wirklich als etwas steiler anzusehen ist, liegen die Kurven im Falle der Jodide so charakteristisch, dass kein Zweifel daran bestehen kann, dass auch hier das hydratisierte Ion für seine ersten ultravioletten Energiestufen eine kleinere Oszillatorenstärke besitzt als das kristallisierte.

[1]) Die Berechnung und der Vergleich der Werte $\frac{C_1}{\nu_1^2}$ zeigt, dass, wie im Falle des $CsCl$ erörtert, die Änderung des ersten Terms der Dispersionsformel noch keinen Rückschluss auf die Richtung der Änderung von R erlaubt. [2]) Im Sinne des f-Summensatzes, vgl. G. JAFFÉ, Handbuch der Experimentalphysik von WIEN und HARMS, Bd. XIX, S. 240. [3]) Vgl. S. 193, Fussnote 1 und 2.

3. Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktien gelöster Salze und Zusammenhang mit den Dispersionskonstanten.

Ein besonderes Interesse beansprucht die Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion gelöster Salze, die in vielen Arbeiten des Münchener Laboratoriums auf Veranlassung von K. Fajans untersucht wurde. Trotz der Spärlichkeit des die Konzentrationsabhängigkeit der Dispersion betreffenden experimentellen Materials ist es mit Hilfe der anschaulichen reziproken Darstellung möglich, den Zusammenhang der Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion mit den ν_1^2- und C_1-Werten zu diskutieren.

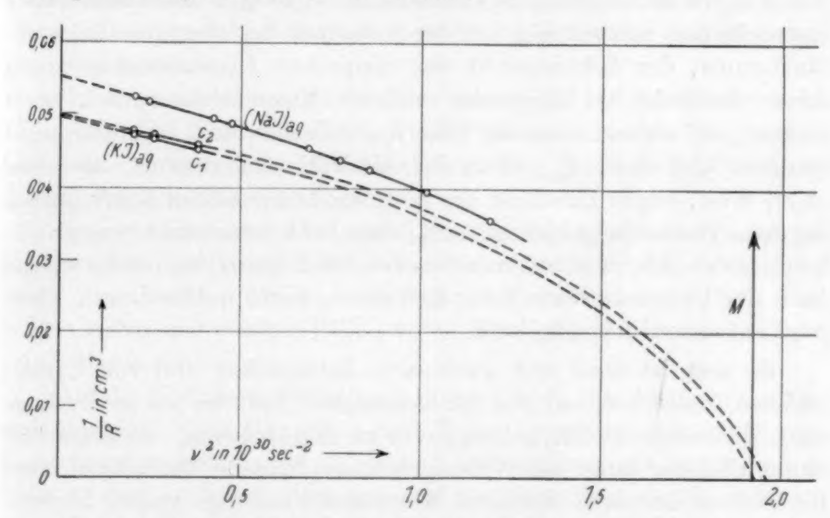


Fig. 3. Reziproke Dispersionskurve des gelösten Kaliumjodids bei zwei verschiedenen Konzentrationen $c_1 = 1{\cdot}06$ und $c_2 = 4{\cdot}76$.

In Fig. 3 findet man (ausgezogen) die kurzen Stücke der im Sichtbaren aufgenommenen Dispersion des gelösten KJ[1]) für $c_1 = 1{\cdot}06$ und $c_2 = 4{\cdot}76$ Mol/1000 g H_2O. Die beiden Kurven konvergieren merklich[2]) in Richtung kleinerer ν^2, doch bleibt, soweit man auf Grund

[1]) Vgl. Mitt. XX, darüber ist zur Veranschaulichung der Krümmung die reziproke Dispersionskurve des gelösten NaJ nach Heydweiller eingezeichnet.

[2]) Der Effekt liegt beim KJ und auch beim $NaBr$ (XI) ausserhalb der Fehlergrenze. Vgl. XI. und XX. Mitt. Zu ähnlichen Ergebnissen hinsichtlich der erwähnten Konvergenz der reziproken Dispersionskurven kommt man auf Grund der Messungen an HNO_3 nach der Dissertation von R. Lühdemann, München 1933, und an $NaCl$ nach den Ergebnissen einer im Gang befindlichen Untersuchung von W. Geffcken und A. Kruis.

der Extrapolation Schlüsse ziehen kann, auch für $\lambda = \infty$ noch ein Unterschied der reziproken Molrefraktionswerte bestehen, wenn sich auch die Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion vermindert. Jedenfalls ergibt sich auf Grund der bisher vorliegenden Daten nicht, dass der Konzentrationsgang der Molrefraktion nur etwa ein Dispersionseffekt wäre.

Berücksichtigen wir den Befund von H. Fromherz, wonach bei Jodiden und Bromiden die spektrale Lage des Absorptionsmaximums konzentrationsunabhängig ist — es kommt dies in Fig. 3 zum Ausdruck durch die ausgezogene Ordinate M —, so muss nach dem früher Entwickelten, unabhängig von der Sicherheit der absoluten Lage des Maximums, der Schnittpunkt der reziproken Dispersionskurve mit dieser Ordinate bei steigender molarer Konzentration nach oben rücken, und ebenso muss die Differenz zwischen dem Eigenfrequenzquadrat und dem ν^2_{max}-Wert des Absorptionsmaximums, also der $\Delta(\nu^2)$-Wert, wegen Zunahme der Lorentz-Lorenzschen Kraft grösser werden. Daraus folgt zwangsläufig, dass bei konzentrationsunabhängigem Absorptionsmaximum die Eigenfrequenz, welche nach der Dispersionsformel die Refraktionswerte mitbestimmt, konzentrationsabhängig ist[1]).

So weit ist diese rein qualitative Betrachtung frei von irgendwelchen Annahmen und von der Genauigkeit, mit der wir in der Lage sind, die reziproke Dispersionskurve zu extrapolieren. Es klärt sich damit also der lange als Widerspruch empfundene Tatbestand, dass die Refraktionswerte deutliche Konzentrationsgänge zeigen können, obwohl die Lage der Absorptionsmaxima nicht konzentrationsabhängig ist. Wie sich ausserdem noch die C_1-Werte mit der Konzentration ändern, und ob diese oder die ν -Werte je nach dem Salz ausschlaggebend für die Richtung des refraktometrischen Effektes werden, kann nur durch eine exakte Bestimmung der Dispersion der gelösten Elektrolyte bei verschiedenen Konzentrationen über ein grösseres Spektralbereich geklärt werden[2]).

[1]) Die Dispersionskurve muss dann mit höherer Konzentration die Abszissenachse bei grösseren ν^2-Werten schneiden und kann dabei steiler, ebenso steil, aber auch flacher einmünden, d. h. kleinere oder gleiche oder grössere C_1-Werte liefern als in verdünnter Lösung. [2]) Solche Untersuchungen sind von W. Geffcken und A. Kruis bereits in Angriff genommen. Zunächst deutet der Befund von H. Fromherz und Mitarbeitern beim Jodion darauf hin, dass sich wegen der Verbreiterung des Absorptionsgebietes bei höherer Salzkonzentration der C_1-Wert mit der Kon-

E. Vergleichende Übersicht.

Kommen wir nun zu der Frage, was man auf Grund unserer Diskussion über den Zustand der Anionen insbesondere des Chlorions entnehmen kann, so hat sich auf Grund der Beobachtungen an drei Chloriden ergeben, dass bei gleichem Kristalltypus die Molrefraktionswerte, soweit von der ersten Eigenfrequenz abhängig, wegen gleichbleibender Übergangswahrscheinlichkeiten durch die Lage der Eigenfrequenzen bedingt sind. Damit ist im Steinsalztypus die Veränderlichkeit des Ionenrefraktionswertes des Chlorions, soweit er von den photochemischen Primärprozessen abhängt, auf deren energetische Unterschiede zurückgeführt, wie bereits von Herzfeld und Wolf angenommen wurde.

Mit einer Änderung der Struktur oder bei Hydratation wird beim Cl^- auch die Wahrscheinlichkeit des photochemischen Primärprozesses eine andere, wobei sich die C_1-Werte bei $NaCl$ und $CsCl$ wie die Koordinationszahlen verhalten.

Ferner ändert sich die Lage der ersten Eigenfrequenzen auch bei Hydratation und zwar viel beträchtlicher als der Ionenrefraktionswert. Der Einfluss dieser Änderungen auf die Ionenrefraktion wird in den bisher diskutierten Fällen durch den C_1-Wert kompensiert bzw. sogar überkompensiert.

Auf die Nichtberücksichtigung dieses Umstandes dürfte es zurückzuführen sein, dass Herzfeld und Wolf[1]) angeben, dass sie für die hydratisierten Ionen „viel zu grosse" Refraktionswerte finden und so klärt es sich auch auf, dass man auf der Grundlage der Berechnung von Herzfeld und Wolf, nämlich im Falle der Beibehaltung bestimmter C_i-Werte für jedes Ion mittels der Elektronenaffinitäten (beim Jod wäre $\nu_1^2 = 0{\cdot}74 \cdot 10^{30}$ auf Grund der von J. E. Mayer[2]) ermittelten Elektronenaffinität) überaus grosse Ionenrefraktionswerte für die freien Ionen berechnen muss[3]).

Nachdem die starke Veränderlichkeit der C_i-Werte[4]) einmal erwiesen ist und zwar die Veränderung des C_i-Wertes eines gerade für

zentration etwas erhöht. Wenn zugleich bei den Alkalijodiden die Refraktion abnimmt, muss also ν_1^2 auf jeden Fall in noch stärkerem Masse mit der Konzentration grösser werden, wie das oben auf Grund allgemeiner Überlegungen schon erörtert wurde. Über die Absolutwerte von ν_1^2 und C_1 kann leider nichts ausgesagt werden.

[1]) Vgl. Herzfeld und Wolf, Ann. Physik 78, 202. 1925. [2]) J. E. Mayer, Z. Physik 61, 798. 1930. [3]) Beim freien Cl^- geben Herzfeld und Wolf einen Wert von 140 cm³ für die D-Linie an, vgl. Ann. Physik (4) 78, 54. [4]) Vgl. auch die Verhältnisse beim kristallisierten $PbCl_2$, P. Wulff und A. King, Mitt. 9.

den Ionenzustand charakteristischen Absorptionsstreifens, empfindet man es nicht mehr als willkürlich, im Falle der freien gasförmigen Ionen, einhergehend mit einer starken Verschiebung der ν_i-Werte auch sehr wesentliche Änderungen der C_i-Werte zuzulassen, um so mehr als bisher gerade symbate Änderungen beider Werte beobachtet wurden, so dass die Refraktion der freien Ionen sehr wohl in einer den hydratisierten Ionen entsprechenden Grössenordnung liegen kann.

F. Zusammenfassung.

1. Es werden die Dispersionen von *NaCl*, *KCl*, *RbCl*, *CsCl*, *NaBr*, *KBr* und *KJ* nach dem früher (Mitt. 7) entwickelten graphischen Verfahren der Auftragung der reziproken Refraktion gegen ν^2 und der entsprechenden Rechenmethode untersucht und für die genannten Chloride auch Dispersionsformeln angegeben. Es wird gezeigt, dass für die Chloride vom *NaCl*-Typus die berechneten Eigenfrequenzen ν_1 der Dispersionsformel (vgl. A) sich symbat mit dem Madelungschen Potential der betreffenden Salze ändern.

2. Derselbe Zusammenhang ergibt sich auf Grund der graphischen Extrapolation auch für *NaBr* und *KBr*, bei denen sich die ν-Werte der ersten Absorptionsmaxima nicht symbat mit den Madelungschen Potentialen abstufen.

3. Es wird auf Grund der klassischen Dispersionstheorie gezeigt, dass die Frequenzen ν_{max} der ersten Absorptionsmaxima beim *NaBr* und *KBr* sehr wohl umgekehrt abgestuft sein können als die Schwerpunkte der Eigenfrequenzen.

4. Es wird festgestellt, dass sich die zu den ersten Eigenfrequenzen gehörenden Übergangswahrscheinlichkeiten der Chloride vom Steinsalztypus bei Variationen des Kations innerhalb der Genauigkeit des Rechenverfahrens von etwa 5% nicht ändern.

5. Beim Caesiumchlorid wird auf Grund neuer Dispersionsmessungen mit Th. F. Anderson eine Vergrösserung der Übergangswahrscheinlichkeit gegenüber den Chloriden des Steinsalztypus im Verhältnis der Koordinationszahlen 8 : 6 festgestellt.

6. Es wird gezeigt, dass die Halogenanionen Cl^-, Br^- und J^- in wässeriger Lösung ausser einer gegen die kristallisierten Salze stark verkleinerten Eigenfrequenz auch eine erheblich reduzierte Übergangswahrscheinlichkeit besitzen. Beim $(Cl^-)_{aq}$ wird der C_1-Wert nach dem in Mitt. 7 entwickelten Rechenverfahren auch quantitativ ermittelt.

7. Es ergibt sich, dass die aus Refraktionsmessungen zu entnehmenden Änderungen der Ionenrefraktion des Cl^-, einerseits beim Übergang aus der Lösung in ein Gitter vom *NaCl*- oder *CsCl*-Typus, andererseits beim Wechsel des Kations innerhalb ein und desselben Gittertypus nicht ohne die Annahme gleichzeitiger ausschlaggebender Änderungen der ferneren ν_i^2- und der zugehörigen C_i-Werte verständlich sind.

8. Bei der Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit der Refraktion gelöster Elektrolyte nach dem reziproken Darstellungsverfahren ergibt sich besonders anschaulich, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Ionenrefraktion und die Konzentrationsunabhängigkeit der Lage der Absorptionsmaxima nicht im Widerspruch miteinander stehen.

Der Verfasser empfindet das Bedürfnis, Herrn Prof. Dr. K. FAJANS für sein reges und förderndes Interesse und seine wertvolle Kritik herzlichst zu danken.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Der Primärprozess des photochemischen Formaldehydzerfalls. I.

Von

Franz Patat.

(Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 1. 34.)

Formaldehyd zerfällt im Gebiete der Feinstruktur nach einem anderen Primärprozess als im Gebiet kontinuierlicher Absorption.

Einleitung.

Der Zerfall des Formaldehyds im ultravioletten Licht wurde schon wiederholt untersucht. Abgesehen von den mehr orientierenden Versuchen von D. Berthelot und Gaudechon[1]) haben G. Bredig und A. v. Goldberger[2]) den photochemischen Zerfall bei zwei Temperaturen ausführlich beschrieben. Die Untersuchungen des Absorptionsspektrums von gasförmigem Formaldehyd, das bei $\lambda = 2750$ Å Prädissoziation zeigt[3]), und seines Fluorescenzspektrums[4]), gaben Anlass zu einer neuen Bearbeitung seines photochemischen Zerfalls im Gebiete der Feinstruktur, der Prädissoziation und des Kontinuums[5]) und zu verschiedenen Diskussionen über die den Spektralgebieten entsprechenden Primärprozesse[6]).

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, festzustellen ob beim Primärprozess freie Wasserstoffatome auftreten. Diese sollten mit zugesetztem Fremdgas abreagieren und so abgefangen werden[7]). Da

---

[1]) D. Berthelot und Gaudechon, C. r. **151**, 478. 1910. [2]) G. Bredig und A. v. Goldberger, Z. physikal. Ch. **110**, 532. 1924. [3]) V. Henri u. S. V. A. Schou, Z. Physik **49**, 774. 1928. G. Herzberg, Trans. Farad. Soc. **27**, 37[illegible] 1931. G. H. Dieke und G. Kistiakowski, Pr. Nat. Acad. Washington **18**, 367. 1932. [4]) G. Herzberg und K. Franz, Z. Physik **76**, 720. 1932. S. Gradstein, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 384. 1933. [5]) F. W. Kirkbride und R. W. Norrish, Trans. Farad. Soc. **27**, 404. 1931. J. chem. Soc. London **1932**, I, 1580. [6]) R. Mecke, Nature **125**, 526. 1930. Trans. Farad. Soc. **27**, 374. 1931. Z. physikal. Ch. (B) 18, 53. 1932. V. Henri, Leipziger Vorträge 1931, S. 137. G. Herzberg, Ergeb. der exakten Naturw. **10**, 279. 1931. K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Grundlagen der Photochemie. Dresden und Leipzig 1933, S. 174ff. [7]) Auf diese Möglichkeit machte mich Herr Dr. Philipp Gross aufmerksam, dem ich für die Überlassung des Themas zur Bearbeitung und dafür, dass er mir viele der zur Arbeit nötigen Mittel zur Verfügung stellte, wärmstens danke.

die Zerfallsprodukte zu 95% aus Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 bestehen, musste sich dieses Verhältnis bei Verbrauch von Wasserstoffatomen durch eine Reaktion mit zugesetztem Fremdgas zugunsten des Kohlenoxyds verschieben.

Als Zusatzgas war ein Gas zu wählen, das in dem untersuchten Spektralgebiet zwischen 2000 und 3000 Å nicht selbst photochemisch angeregt wird und sich aus dem Reaktionsgemisch entfernen lässt, da sonst eine Analyse der nur wenige Zehntel Kubikzentimeter betragenden Kohlenoxyd- und Wasserstoffmenge unmöglich geworden wäre. Ebenso durfte das bei der Reaktion mit Wasserstoffatomen gebildete Produkt nicht nachträglich durch Lichtabsorption wieder Wasserstoff abspalten. Es wurde Sauerstoff gewählt. Dieser reagiert mit Wasserstoffatomen zu Wasserstoffsuperoxyd und Wasser[1]) und lässt sich aus dem Reaktionsgemisch durch Adsorption an weissem Phosphor unschwer entfernen. Das entstandene Wasserstoffsuperoxyd zerfällt photochemisch in Wasser und Sauerstoff. Wasserstoff tritt nicht auf[2]). Eine Anregung des Sauerstoffes durch Lichtabsorption unter 2000 Å, kam bei der gewählten Anordnung (siehe S. 215) nicht in Frage, eine solche durch angeregtes Quecksilber war dadurch ausgeschlossen, dass vollkommen quecksilberfrei gearbeitet wurde. (Im übrigen wurden auch Knallgasgemische zur Kontrolle in der verwendeten Apparatur 24 Stunden bestrahlt, ohne dass eine Umsetzung eintrat.) Auf die relativ grosse Reaktionsträgheit des Sauerstoffes gegenüber Wasserstoffatomen kommen wir noch zurück[3]).

Es soll in diesem ersten Teil über Versuche berichtet werden, bei denen der Zerfall des Formaldehyds im Gebiete längerer Wellen, als 3000 Å und im gesamten Wellenlängengebiet einer Quecksilberlampe mit und ohne Sauerstoffzusatz untersucht wurde. Das Absorptionsspektrum des Formaldehyds besteht zwischen 3705 und 2500 Å aus Banden, die bis 2750 Å Feinstruktur aufweisen. Von dieser Wellenlänge an werden die Banden diffus, was auf den Zerfall des Moleküls durch Prädissoziation hinweist. Ab 2500 Å absorbiert das Molekül kontinuierlich. Da aber der Feinstruktur wahrscheinlich bis 3000 Å ein schwaches Kontinuum überlagert ist[4]), sollte vorerst der

[1]) Siehe darüber K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Photochemie loc. cit., S. 211, 259ff. [2]) K. F. Bonhoeffer und T. G. Pearson, Z. physikal. Ch. (B) 14, 1. 1931. [3]) M. Boehm und K. F. Bonhoeffer, Z. physikal. Ch. 119, 385. 1926. [4]) Nach G. Herzberg, Trans. Farad. Soc., loc. cit., und einer brieflichen Mitteilung des Herrn Herzberg.

Zerfall in einem Gebiet untersucht werden, in dem nicht zu befürchten war, dass Primärprozesse, die durch verschiedene Elektronensprünge hervorgerufen werden, einander verdecken[1]). Bei der zweiten Gruppe von Versuchen entfällt der Hauptteil der Strahlung auf die kontinuierliche Absorption des Moleküls. Neben dem Kontinuum, das sich an die Banden schliesst, ist den Banden ja (bis etwa 3000 Å) das eben erwähnte Kontinuum überlagert, das sicher gegen kürzere Wellen rasch an Intensität gewinnt[2]). Daher können wir aus den Ergebnissen dieser Versuche auf den Primärprozess bei kontinuierlicher Absorption schliessen, nicht aber eine sichere Aussage über den Prädissoziationszerfall machen. Den Primärprozess der Prädissoziation, eventuell auch den Beginn der Prädissoziation[2]), sollen Versuche klären, die in Wellenlängenbezirken ausgeführt werden, die schrittweise der Stelle, wo die Prädissoziation sichtbar wird, näher rücken und worüber in einer späteren Arbeit berichtet werden soll.

Da mit einem Formaldehyddruck von wenigen Millimeter *Hg* gearbeitet wurde, um Störungen der angeregten Molekel durch Stösse möglichst zu vermeiden und im Gebiete der Feinstruktur gerade die intensivsten Linien des Quecksilberbogens zwischen starke Banden des Formaldehyds fallen, musste eine Anordnung gewählt werden, bei der die Strahlung des Quecksilberbogens möglichst intensiv ausgenützt wurde und eine Analyse ausgearbeitet werden, die gestattete, die geringen Mengen des Restgases neben grösseren Mengen Sauerstoff zu analysieren.

Versuchsanordnung.

Das Reaktionsgefäss, ein Quarzrohr von ungefähr 50 cm Länge und 1·6 cm innerem Durchmesser, war in der Brennlinie eines 12 cm

[1]) Ob durch diese Versuche mit grösseren Wellen, als 3000 Å schon der Prädissoziationszerfall erfasst wurde, lässt sich noch nicht eindeutig sagen. Nach Fluoreszenzversuchen liegt der Beginn der Prädissoziation um 3000 Å. Läge er unter 3000 Å, so müsste der Quecksilberbogen merkliche Fluoreszenz hervorrufen, was er nicht tut. Weniger sicher ist die obere Grenze. Die Intensität der Fluoreszenz der Banden *A* (3530), *B* (3400) und *C* (3270) nimmt zwar in der Reihe *A*, *B*, *C* rasch ab. Da aber auch die Intensität des Kohlekontinuums, das als primäre Lichtquelle verwendet wurde, gegen kürzere Wellen rasch abfällt, ist noch nicht entschieden, ob die Bande 3270 die letzte ist, die Fluoreszenz gibt und somit schon von 3250 Å ab Prädissoziation vorliegt. Näheres darüber G. Herzberg und K. Franz, loc. cit. und S. Gradstein, loc. cit. [2]) Der Umsatz ist bei diesen Versuchen achtmal so gross als im Feinstrukturgebiet. Daher wurde auch die Feinstruktur nicht ausgefiltert.

hohen, zylindrischen Spiegels von elliptischer Basis (grosse Halbachse 8 cm) aus Nickelblech angebracht, in dessen anderer Brennlinie im Abstand von 10 cm eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus (Betriebsstrom 3·5 A bei 160 Volt Klemmspannung) stand. Ein zweites, 3·2 cm weites Quarzrohr, das zur Aufnahme der Filterflüssigkeit diente, war konzentrisch über das Reaktionsgefäss in einem Ausmass von 16 cm Länge gestülpt, mit ihm verschmolzen und mit Zu- und Ablauf versehen. Fig. 1 zeigt die Anordnung im Querschnitt. Das ganze System wurde durch einen Ventilator gerade so stark gekühlt, dass die Temperatur im Reaktionsraum 80° C betrug. Das Reaktionsrohr war durch Schliffe, die mit Picein gekittet waren und gekühlt wurden, mit der übrigen Apparatur verbunden (Fig. 2).

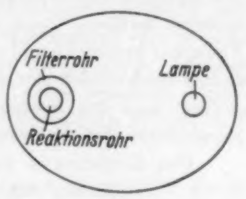


Fig. 1.

Gasförmiger Formaldehyd strömte vom Entwicklungskolben K durch das Rohr R in das Reaktionsgefäss und wurde in zwei Ausfriergefässen kondensiert. Eine Drosselkapillare D hinter dem Reaktionsrohr war so dimensioniert, dass der

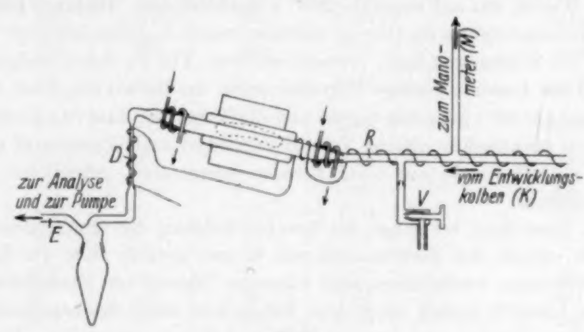


Fig. 2.

im Reaktionsgefäss herrschende Druck im Manometer M richtig gemessen werden konnte. Das Rohr und die Drosselkapillare wurden elektrisch auf 200° C aufgeheizt, das Rohr, um eine möglichst vollständige Dissoziation der Polymeren des Formaldehyds zu erreichen (siehe unten), die Drosselkapillare, um eine Verstopfung durch Polymerisation zu verhindern. Durch die Düse und das Ventil V konnte Sauerstoff von beliebigem Druck zugesetzt werden. Das Manometer M war mit Apiezonöl „B" gefüllt ($d_{15^\circ}^{15^\circ} = 0{\cdot}8717$), so dass noch Drucke von wenigen Millimetern genau gemessen werden konnten. Nur mussten häufig beide Manometerschenkel ausgepumpt werden, da das Öl sehr viel Gas löst und nur langsam abgibt. Bei E wurde das Reaktionsgas und der zugesetzte Sauerstoff abgepumpt. Ein U-Rohr, das zwischen den Ausfriergefässen und der Analysenanordnung bzw. Pumpe eingeschaltet war und mit

flüssiger Luft gekühlt wurde, verhinderte den Eintritt von Quecksilberdämpfen in die Apparatur.

Aus dem ausgepumpten Gas musste vor der Analyse des Kohlenoxyds und Wasserstoffes der Sauerstoff, der in grossem Überschuss vorhanden war (bis 100 cm^3) entfernt werden. Dazu wurde das Gas in ein Gefäss, das mit feuchtem, weissen Phosphor beschickt und evakuiert worden war, in kleinen Teilen einströmen und bis zum Verschwinden der Nebel stehen gelassen, dann das Gefäss mit flüssiger Luft gekühlt und das Restgas, das aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand, in die Messbürette der Analysenanordnung gepumpt.

Das Kohlenoxyd wurde durch Oxydation mit Jodpentoxyd, der Wasserstoff durch Verbrennung mit Sauerstoff an glühendem Platin bestimmt.

Gasförmiger Formaldehyd wurde anfänglich nach den Angaben von M. Trautz und E. Ufer[1]) durch Erhitzen von Paraformaldehyd, Kondensation, Reinigung durch Umdestillieren und Absiedenlassen dargestellt. Da es aber umständlich war, einen schwachen konstanten Gasstrom durch Tiefkühlung einige Stunden aufrecht zu erhalten und der so gewonnene Formaldehyd auch Polymerisation zeigte, wurde folgender Weg gewählt: Der im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Paraformaldehyd wurde in einem grossen Kolben *K* erwärmt, bis sich der erwünschte Dampfdruck einstellte. Da bei Drucken von wenigen Millimeter *Hg* gearbeitet wurde, genügte eine Temperatur um 80° C. Der Dampf, der sicher verschiedene Polymere enthält, passierte einige Asbestpfropfen und strömte durch das 1 m lange Rohr *R* (8 mm lichte Weite), das auf ungefähr 200° aufgeheizt war. Dadurch sollte die Einstellung des Gleichgewichtes im Dampf, welches, soweit Angaben hierüber vorliegen[2]), auf der Seite des Monomeren liegt, erreicht werden. Für die Zuverlässigkeit der Methode spricht die äusserst geringe Polymerisation im Reaktionsgefäss, das auf 80° (zeitweise sogar auf 50°) gehalten wurde und die Tatsache, dass der Zerfall bei allen Blindversuchen praktisch in gleiche Teile Kohlenoxyd und Wasserstoff erfolgte.

Der Sauerstoff wurde aus einer Bombe entnommen, getrocknet und bei *V* zuströmen gelassen.

Bei den Versuchen, bei denen die Gesamtstrahlung der Quecksilberlampe verwendet wurde, wurde der Filtermantel mit Wasser gefüllt. Um die Linien unter 3000 Å auszuscheiden, wurde zuerst eine wässerige Lösung von Phthalsäureanhydrid ($^1/_{100}$ Mol im Liter)[3]), später nach dem Erscheinen einer diesbezüglichen Notiz[4]) eine 0·05 molare Lösung von saurem Kaliumphthalat verwendet. Diese Lösung zeigte in einer Schichtdicke von 0·7 cm, die der Weite des Filtermantels gleich ist, für die Linie 3130 Å eine Durchlässigkeit von 93 % und für die nächst kürzere Linie von 3022 Å keine messbare Transparenz mehr[5]).

1) M. Trautz und E. Ufer, J. Chem. **113**, 105. 1926. 2) Siehe dazu Bredig und Goldberger, loc. cit., und Fr. Auerbach, Arbeiten an dem kaiserlichen Gesundheitsamt Berlin **22**, 584; **27**, 187; **47**, 116. 3) S. Mentzel, Z. physikal. Ch. **125**, 202. 1927. 4) H. L. J. Bäckström, Naturw. **21**, 251. 1933. 5) H. L. J. Bäckström gibt für eine 0·025 molare Lösung in 1 cm Schicht als Durchlässigkeit der Wellenlänge 3130 Å mehr als 85 %, von 3020 Å weniger als 1$^0/_{00}$ an (Messung mit Thermosäule). Aus den oben angeführten Werten, die nach der photographischen Methode gewonnen sind, berechnet sich für eine 0·025 molare Lösung in 1 cm Schicht eine Durchlässigkeit für $\lambda = 3130$ Å von 95 %.

Da die Filterlösung nach 1stündiger Bestrahlung eine schwache Trübung, nach längerer Zeit eine schwache Gelbfärbung zeigte, wurden die Absorptionskurven verschieden lang bestrahlter Lösungen nach der photographischen Methode mit einem HILGER-SPEKKER-Photometer H 237 als Schwächungsvorrichtung aufgenommen. Die Durchlässigkeit der Filterlösung für die Wellenlänge 3130 Å sinkt in 1 Stunde auf 31 %, in 2 Stunden auf 12 %, in 3 Stunden auf 5·5 %. Nach 7 Stunden Bestrahlung zeigte die Filterlösung für die Linie 3130 Å keine messbare Transparenz mehr. Aus diesem Grunde wurde in den meisten Versuchen die Filterflüssigkeit nach 2 Stunden erneuert.

In Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse aufgezeichnet.

Tabelle 1.

Protokoll Nr.	Druck in mm *Hg*		Dauer in Stunden	CO/H_2	Filter 0·05 mol. Lösung von saurem Kaliumphthalat
	H_2CO	O_2			
2	1·3	—	2½	1·07 : 1	ohne
6	1·5	—	2½	1·04 : 1	ohne
4	1·3	1·3	2½	1·47 : 1	ohne
5	1·3	1·3	2¾	1·38 : 1	ohne
3	1·3	1·3	2½	0·92 : 1	mit
19	2·5	2·5	4½	0·88 : 1	mit
7	2·8	2·8	3¾	1·58 : 1	ohne
17	2·5	2·5	2	0·88 : 1	mit
20	5·7	—	3	0·93 : 1	mit
14	6·4	44·5	1	1·47 : 1	ohne
21	5·7	6·4	2	0·91 : 1	mit
16	6·4	51	2¾	1·19 : 1	mit
18	6·4	51	1½	1·12 : 1	mit
1	19·1	—	1	1·07 : 1	ohne
12	13	—	8¼	1·08 : 1	mit
24	24·2	—	1¾	1·20 : 1	mit
11	13	14·6	11¼	0·84 : 1	mit

Die Versuche sind in vier Gruppen nach steigendem Formaldehyddruck angeordnet. In jeder Gruppe stehen, soweit Versuche angegeben sind, die Blindversuche ohne und mit Filter an der Spitze, dann folgen die Versuche mit Sauerstoffzusatz im ungefilterten, hernach die im gefilterten Licht. Bei kleinen Gesamtdrucken wurde mit strömenden Gasen gearbeitet, bei grösserem Druck wurde der Formaldehyd langsam durch die Sauerstoffatmosphäre durchdestilliert. Der Druck der gebildeten Reaktionsgase war in diesem Falle gegenüber dem Sauerstoffdruck zu vernachlässigen. Das Reaktionsgas, dessen Menge je nach den Versuchsbedingungen 1 bis 3 cm³ betrug, wurde in Teilen

von 0·6 bis 0·8 cm³ analysiert. Der Mittelwert der Parallelanalysen, die auf 2% übereinstimmten, ist in der Tabelle angeführt.

Bei Betrachtung der Versuchsergebnisse fällt die relativ grosse Schwankung der Blindversuche und der Versuche mit Sauerstoff im gefilterten Licht um den Wert 1 : 1 auf[1]).

Ursachen dafür sind die Polymerisation im Reaktionsgefäss und möglicherweise auch heterogene Nebenreaktionen, die durch die Wand katalysiert werden. Wie gross der Einfluss der Polymerisation ist, soll durch Versuche, die mit Polymere enthaltendem Gas ausgeführt werden sollen, abgeschätzt werden. Bei den Versuchen mit Sauerstoffzusatz könnte man noch an eine Reaktion des Sauerstoffes mit der angeregten Formaldehydmolekel denken, die eine Verschiebung zugunsten des Kohlenoxyds bewirkte. Da aber die Schwankung in dieser Richtung bei diesen Versuchen die der Blindversuche kaum übertrifft, können wir wohl von dieser Möglichkeit absehen. Diese Schwankungen sind nicht so gross, dass sie die Sicherheit folgender, aus den Versuchen gezogener Schlüsse beeinträchtigen.

Es ist aus den Versuchen deutlich zu entnehmen, dass Sauerstoffzusatz im Feinstrukturgebiet (Licht von $\lambda > 3000$ Å) keine Verschiebung des Verhältnisses Kohlenoxyd zu Wasserstoff gegenüber den Blindversuchen hervorruft, während bei Einwirkung von ungefiltertem Licht[2]) sich dieses Verhältnis um rund 50% zugunsten des Kohlenoxyds verschiebt. Wir schliessen daraus, dass beim Zerfall im Gebiete der Feinstruktur keine freien Wasserstoffatome abgespalten werden, bei kontinuierlicher Absorption[2]) beim Primärprozess freie Atome auftreten.

Dass tatsächlich freie Wasserstoffatome mit dem zugesetzten Sauerstoff abreagieren und nicht irgendwelche andere Reaktionen mit Sauerstoff Wasserstoff verbrauchen, ist aus folgenden Gründen gesichert: Eine Anregung von Kohlenoxyd oder Sauerstoff durch Licht

[1]) Die Analysenergebnisse, die BREDIG und GOLDBERGER (loc. cit.) anführen, zeigen noch grössere Schwankungen, die wahrscheinlich auf den höheren Formaldehyddruck im Reaktionsgefäss zurückzuführen sind. [2]) Bei diesen Versuchen wird selbstverständlich der Zerfall im Feinstrukturgebiet miterfasst. Da er aber nur $^1/_8$ des Gesamtzerfalles ausmacht und daher eine entsprechende Korrektur am Verhältnis $CO : H_2$ innerhalb der Versuchsfehler liegt, erachteten wir es als unnötig, das Gebiet der Feinstruktur auszufiltern, ganz abgesehen davon, dass eine vollständige Ausfilterung dieses Gebietes in der beschriebenen Anordnung unmöglich gewesen wäre.

tritt in der gewählten Anordnung nicht auf[1]), eine solche durch Stösse kann aus energetischen Gründen nie die Grösse erreichen, die zur eingetretenen Reaktion notwendig wäre. Es bleibt also nur die Möglichkeit folgender Reaktionen der angeregten Formaldehydmolekel mit Sauerstoff:

$$H_2CO^* + O_2 = H_2O + CO + O$$

O reagiert weiter[2]).

$$H_2CO^* + O_2 = H_2O_2 + CO$$

bzw. die Möglichkeit einer Oxydation der Formaldehydmolekel mit nachträglicher Zersetzung des Oxydationsproduktes etwa nach

$$H_2CO^* + O_2 = H_2COO + O, \quad HCOOH = CO + H_2O,$$

O reagiert weiter.

Nun treten solche Reaktionen im Gebiete der Feinstruktur bei Sauerstoffzusatz nicht auf, also werden sie bei kontinuierlicher Absorption, wo die Lebensdauer um rund 5 Zehnerpotenzen und mithin auch die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstosses der angeregten Molekel mit Sauerstoff um diese Grösse herabgesetzt ist, erst recht nicht auftreten, wenn man nicht einen ungewöhnlich grossen Wirkungsquerschnitt annehmen oder das Kontinuum bezweifeln will.

Der Befund, dass bei den Versuchen mit Sauerstoff im ungefilterten Licht das Verhältnis Kohlenoxyd zu Wasserstoff relativ wenig zugunsten des Kohlenoxyds verschoben und unabhängig von der zugesetzten Sauerstoffmenge erscheint, ist in Hinblick auf den komplizierten Mechanismus der Wasserstoffsuperoxyd- bzw. Wasserbildung aus Wasserstoffatomen und Sauerstoffmolekülen[3]) und in Hinblick auf die spezielle Versuchsanordnung nicht irgendwie befremdend. Der relativ kleine Umsatz erklärt sich zwanglos durch die Annahme, dass ein Teil der Wasserstoffatome an der Wand rekombiniert. Die Unabhängigkeit der Ausbeute vom Sauerstoffdruck ist insofern verständlich, als ja die Wasserstoffsuperoxyd- bzw. Wasserbildung Zwischenreaktionen aufweist, die besonders in der gewählten Anordnung wenigstens zum Teil an der Wand ablaufen werden. Dadurch wird die gesamte Umsetzung so unübersichtlich, dass ihre Unabhängigkeit vom

---

[1]) Siehe dazu S. 209. [2]) Die Reaktion $H_2CO + O_2 = CO_2 + H_2O$ kann selbstverständlich auch eintreten, ist aber, da sie das Verhältnis $CO : H_2$ nicht verschiebt, für das vorliegende Problem belanglos. [3]) Siehe dazu K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Photochemie, loc. cit., S. 212, 257f. und die Arbeiten: M. Bodenstein und P. Schenk, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 420. 1933. J. R. Bates, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 469. 1933.

Sauerstoffdruck, wie sie in den vorliegenden Versuchen bei einer Variation des Sauerstoffdruckes um 1 Zehnerpotenz gefunden wurde, durch verschiedene mögliche Annahmen erklärt werden kann. Eine ausführlichere Diskussion dieses Punktes erscheint deswegen nicht am Platz, da die mitgeteilten Versuche, die ja in anderer Absicht angestellt wurden, nur rohe Anhaltspunkte liefern können, ganz abgesehen davon, dass diese Diskussion ausserhalb des Interessenkreises dieser Arbeit liegend, nicht hierher gehört.

Es sei aber nochmals betont, dass, mag auch die Unabhängigkeit der Wasserstoffsuperoxyd- bzw. Wasserbildung vom Sauerstoffdruck wie immer zu erklären sein, die Reaktion selbst bzw. die Behauptung, dass im Gebiete kontinuierlicher Absorption Formaldehyd beim Zerfall freie Wasserstoffatome abspaltet, nach dem oben Gesagten (Ausschliessung aller anderen Möglichkeiten) keinem Zweifel unterliegt.

Die anderen Primärprozesse sollen erst diskutiert werden, bis Versuche, die den Zerfall im Prädissoziationsgebiet klargestellt haben, vorliegen.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Anordnung beschrieben, die gestattet, den photochemischen Zerfall von Formaldehyd bei kleinen Drucken in verschiedenen Gebieten seines Absorptionsspektrums bei Zusatz von Sauerstoff zu untersuchen.

2. Der Sauerstoffzusatz wurde gewählt, um beim Primärprozess eventuell auftretende Wasserstoffatome abzufangen.

3. Durch die Bestimmung des Verhältnisses Kohlenoxyd zu Wasserstoff wird gefunden, dass beim Zerfall des Formaldehyds im Gebiete der Feinstruktur keine freien Wasserstoffatome auftreten, während beim Zerfall im kontinuierlichen Absorptionsgebiet Wasserstoffatome nachweisbar sind.

4. Der Zerfall im Prädissoziationsgebiet soll noch untersucht werden.

Die Absorption substituierter Benzole. V.

Die Halogenxylole.

Von

H. Conrad-Billroth.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 1. 34.)

Es werden die Ultraviolettabsorptionsspektren der meisten Halogenxylole mitgeteilt und bezüglich der Lage, Intensität und Struktur der Banden diskutiert.

Einleitung.

Diese Arbeit bildet die direkte Fortsetzung der vorhergegangenen Mitteilung IV[1]), die die Absorption der Halogentoluole zum Inhalt hatte. Da die hier zu behandelden Körper Homologe der in der zitierten Veröffentlichung untersuchten Verbindungen sind, wird man erwarten müssen, dass zwischen den an den beiden Klassen von Substanzen gewonnenen Ergebnissen ein enger Zusammenhang besteht. Beziehungen anderer Art werden sich vermutlich zu den ebenfalls schon untersuchten Xylidinen und Xylenolen[2]) auffinden lassen, da deren Moleküle ebenfalls zwei Methylgruppen neben einem weiteren (fremden) Substituenten enthalten und daher mit den hier untersuchten Verbindungen gleiche Isomerieverhältnisse aufweisen.

Bezüglich der experimentellen Angaben gilt das in früheren Veröffentlichungen mitgeteilte; Lösungsmittel war durchwegs Hexan. Das chemische Material, das wie früher von den am hiesigen Institut durchgeführten Raman-Untersuchungen stammt, ist leider nicht vollständig. Es fehlen sämtliche Fluorkörper sowie das 1, 2, 3-Chlor- und das 1, 2, 3-Bromxylol[3]), Präparate, deren Herstellung grosse experimentelle Schwierigkeiten macht. Vielleicht findet sich später Gelegenheit, die fehlenden Spektren nachzutragen.

Die Zahl der zur Diskussion verwendbaren Körper wird weiter dadurch eingeschränkt, dass die Jodderivate sich zu einer quantita-

---

[1]) H. Conrad-Billroth, Z. physikal. Ch. (B) **25**, 139. 1934. [2]) H. Conrad-Billroth, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 222. 1933. [3]) Bei der Bezeichnung der Stellungen am Benzolkern gehört zur Stellung 1 immer das Halogenatom.

tiven Behandlung wenig eignen. Abgesehen von der schon früher bei Verbindungen gleicher Art erwähnten technischen Schwierigkeit der genauen Lagenbestimmung infolge der Breite der Bande, scheinen diese Verbindungen bezüglich der Lage und Intensität ihrer Absorptionsbanden viel komplizierteren Gesetzen zu gehorchen als die übrigen untersuchten Substanzen. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt,

Tabelle 1.

Substituent und Stellung		Absorption: obere Zahl: Bandenlage (cm^{-1}), untere Zahl: Intensität (ε)		
Cl, CH_3, CH_3,	1, 2, 4	35800 875	36950 829	37450 737
	1, 2, 5	35950 637	37100 600	39000 367
	1, 2, 6	36050 155	36750 265	37600 276
	1, 3, 4	35900 470	37000 500	37850 370
	1, 3, 5	36450 256	37450 300	38600 253
Br, CH_3, CH_3,	1, 2, 4	35900 671	36700 686	37900 575
	1, 2, 5	35950 766	36900 675	37750 525
	1, 2, 6	36150 375	37200 420	
	1, 3, 4	35900 562	37000 600	37950 425
	1, 3, 5	36400 205	37400 243	38150 180
J, CH_3, CH_3,	1, 2, 3	38600 917		
	1, 2, 4	37500 720		
	1, 2, 5	36600 875	38000 908	
	1, 2, 6	38750 1158		
	1, 3, 4	38300 900		
	1, 3, 5	38400 958		

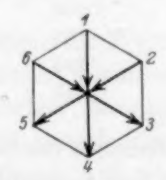
dass Jod selbst schon ein Chromophor ist, es sich also hier um die Überlagerung der Wirkung zweier absorbierender Elektronengruppen handelt, die sich dazu noch gegenseitig beeinflussen werden. Um eine Vorstellung von der Absorption eines Jodatoms zu geben, das mit nicht absorbierenden organischen Gruppen verbunden ist, ist in Fig. 4 zusammen mit den Absorptionsspektren der Jodxylole die Kurve des Jodäthyls angeführt[1]).

Das experimentelle Material ist in Tabelle 1 und in den Kurven im Anhang mitgeteilt.

Diskussion.

Die Diskussion soll getrennt für die Lage, die Intensität und die Feinstruktur der Banden geführt werden.

1. Die Grundlage für die Besprechung der Lage der Bandenmaxima auf der Wellenzahlskala wird die in Mitteilung III aufgestellte „Rechenregel" bilden müssen. Zur Formulierung dieser Regel sei hier noch folgendes ergänzend bemerkt: Die Rechenvorschrift gliedert sich in zwei Teile, von denen der erste die Art der geometrischen Addition angibt, während der zweite aussagt, in welchem Sinne die „Einflussstrecken" zusammenzusetzen sind, nämlich derartig, dass die geometrische Summe ein Maximum wird. Diese zweite Teilvorschrift die besonders in komplizierten Fällen recht unbequem zu handhaben ist, lässt sich durch folgendes Schema ersetzen:



Die Strecken sind so zu addieren, als ob sie Vektoren darstellen würden, die für die Stellungen 1, 2, 6 gegen das Innere des Kernes und für die Stellungen 3, 4, 5 vom Sechseckmittelpunkt nach aussen gerichtet sind. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Stelle 1 (oder 4) immer durch irgendeinen Liganden besetzt sein muss, weil sonst für die Bi-derivate unsymmetrische Verhältnisse vorliegen würden. Ob mit der neuen Vorschrift mehr gewonnen wurde als ein Hilfsmittel für die Rechnung, soll dahingestellt bleiben.

---

[1]) G. Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 586. 1925.

Die Tabellen 2 und 3 geben in üblicher Weise die Durchrechnung der hier untersuchten Substanzen. Ausgegangen wurde dabei von folgenden Werten für die spezifischen Verschiebungen:

$$\bar{Q}_{Cl} = 113 \qquad q_{CH_3,\, o,\, Cl} = 35$$
$$\bar{Q}_{Br} = 117 \qquad q_{CH_3\, o,\, Br} = 40$$
$$\bar{Q}_{CH_3} = 70 \qquad q_{CH_3,\, o,\, CH_3} = 60.$$

Trotz der in manchen Fällen auftretenden bedeutenden Abweichungen wird der Gang der Verschiebung durch die Rechnung gut wiedergegeben.

Tabelle 2. Chlorxylole (Stellung 1 = *Cl*, Einheit = 10 cm^{-1}).

Stellung	Bandenlage	Beobachtete Verschiebung	Berechnete Verschiebung	Δ
1, 2, 4	3695	195	203	+ 8
1, 2, 5	3710	180	190	+ 10
1, 2, 6	3760	130	149	+ 19
1, 3, 4	3700	190	210	+ 20
1, 3, 5	3735	155	183	+ 28

Tabelle 3. Bromxylole (Stellung 1 = *Br*, Einheit = 10 cm^{-1}).

Stellung	Bandenlage	Beobachtete Verschiebung	Berechnete Verschiebung	Δ
1, 2, 4	3670	220	210	+ 10
1, 2, 5	3690	200	197	− 3
1, 2, 6	3720	170	157	− 13
1, 3, 4	3700	190	216	+ 26
1, 3, 5	3740	150	187	+ 37

Die eben erwähnten Differenzen der berechneten und der beobachteten Werte zeigen bei den hier untersuchten Körpern und bei den Xylidinen und Xylenolen, Anzeichen eines systematischen Ganges, für den eine Erklärung auf folgendem Wege gesucht werden soll:

Wenn man von der Theorie der induzierten alternierenden Polarität der *C*-Atome des Benzoles ausgeht und ausserdem annimmt, dass die Bandenverschiebung, wie in Mitt. IV beschrieben wurde, durch Dipolmoment und geometrische Addition bestimmt ist, wird man erwarten müssen, dass die beobachteten Verschiebungen dann kleiner sein werden als die berechneten Werte, wenn dem Substituenten *X* ein gleichartig geladenes *C*-Atom gegenübersteht, dessen Ladung das Dipolmoment *C*—*X* verkleinern wird. Es wird also bei diesen Stel-

lungen, bei denen der Einfluss der Substituenten die Ausbildung der alternierenden Polarität zu hemmen sucht, der Fehlerwert Δ der Durchrechnungstabellen positiv und relativ gross zu erwarten sein. In Tabelle 4 sind nun die Fehler einer Reihe substituierter Benzole zusammengestellt und in Kolonne 3, 6, 8, ist durch *h* oder *f* angedeutet, bei welchen Stellungen die Ausbildung der alternierenden Ladungen gehemmt oder gefördert wird. Dabei wurde in üblicher Weise vorausgesetzt, dass CH_3 und NH_2 positiv, *Br* und *Cl* negativ geladen sind und dass weiters der CH_3-Gruppe in Orthostellung zu NH_2 ein negatives Vorzeichen zukommt, eine Annahme, die ihre Berechtigung aus dem negativen *Q*-Wert dieses Substituenten in der angegebenen Stellung herleitet. Für $X = OH$ lässt sich kein Vorzeichen angeben, da nicht zu sagen ist, welche Polarität das *O*-Atom in der Kombination $C-O-H$ gegenüber den *C*-Atom haben wird.

Tabelle 4. Fehlerwerte (Δ).

1	2	3	4	5	6	7	8
Substituent und Stellung	$NH_2, (CH_3)_2$		$OH, (CH_3)_2$	$Cl, (CH_3)_2$		$Br(CH_3)_2$	
1, 2, 3	+18	*h*	+38	—	*h*	—	*h*
1, 2, 6	+ 5	*f*	+17	+19	*f*	−13	*f*
1, 3, 5	— 5	*f*	+ 4	+28	*h*	+37	*h*
1, 3, 4	+18	*h*	+24	+20	*h*	+26	*h*
1, 2, 4	+ 5	*h*	+36	+ 8	*f*	+10	*f*
1, 2, 5	+ 3	*f*	+ 4	+10	*h*	— 3	*h*

Wie zu sehen ist, bestätigen die Werte der Tabelle 4 mit wenigen Ausnahmen die oben gemachten Voraussagen. Man wird jedoch bei Schlüssen aus den angeführten Zusammenhängen vorsichtig sein müssen, denn erstens handelt es sich hier um Zahlen, die nur wenig über den Messfehlerbereich liegen, und weiters steckt der beobachtete Effekt, allerdings in ausgleichender Richtung, schon in den *Q*-Werten, die ja aus den Bi-derivaten ohne Berücksichtigung der beschriebenen Abweichungen berechnet wurden.

2. Die Behandlung der Intensität und Struktur der Banden soll nun kurz durchgeführt werden; bei diesen Erscheinungen macht sich das Fehlen anschaulicher Vorstellungen über ihr Zustandekommen und ihre Beeinflussung durch äussere Einflüsse in noch stärkerem Masse bemerkbar, als bei der Behandlung der Lage der Banden. Daher wird zum Auffinden quantitativer Regelmässigkeiten ein viel grösseres Tatsachenmaterial erforderlich sein, als zur Zeit vorliegt. Es sollen

deshalb hier nur einige Beobachtungen an dem beigebrachten Material kurz beschrieben werden.

Aus Fig. 1 ersieht man, dass für die dargestellten Intensitäten der jeweils intensivsten Banden der Halogentoluole und Xylole derselbe Gang festzustellen ist, der schon bei den Chlorderivaten[1]) und den Xylidinen und Xylenolen beobachtet wurde: Die „Paraderivate" (1, 4; 1, 2, 4; 1, 3, 4; 1, 2, 5) absorbieren bedeutend stärker, als die „Ortho-" und „Meta"-Körper (1, 2; 1, 2, 3; 1, 2, 6; 1, 3; 1, 3, 5).

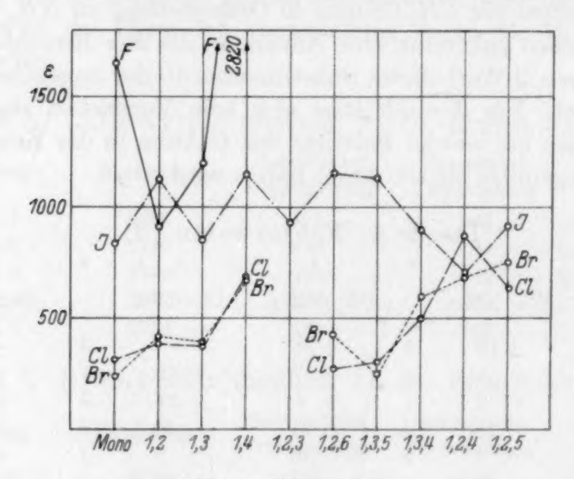


Fig. 1. Intensitäten.

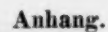
Eine Ausnahme bilden lediglich die Jodderivate, bei denen aber, wie früher gezeigt wurde, überhaupt andere Verhältnisse vorliegen.

Bezüglich des Aussehens der Kurven, das ja von der Feinstruktur und relativen Intensität der Teilbanden abhängt, sei bemerkt, dass ein weitgehender Parallelismus zwischen den Chlor- und Bromderivaten von geometrisch gleichem Aufbau zu beobachten ist und zwar sowohl bei den in Mitt. IV untersuchten Spektren der Bi-derivate als auch bei den hier mitgeteilten Ergebnissen.

Von der Wiedergabe und Besprechung der aus der Feinstruktur folgenden Kernschwingungszahlen der angeregten Moleküle soll abgesehen werden, da die bei Lösungsspektren erzielbare Genauigkeit doch nicht ausreicht, um etwa Vergleiche mit dem entsprechenden Raman-Befund am Molekül im Grundzustand zu ermöglichen.

---

[1]) H. Conrad-Billroth, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 76. 1932.



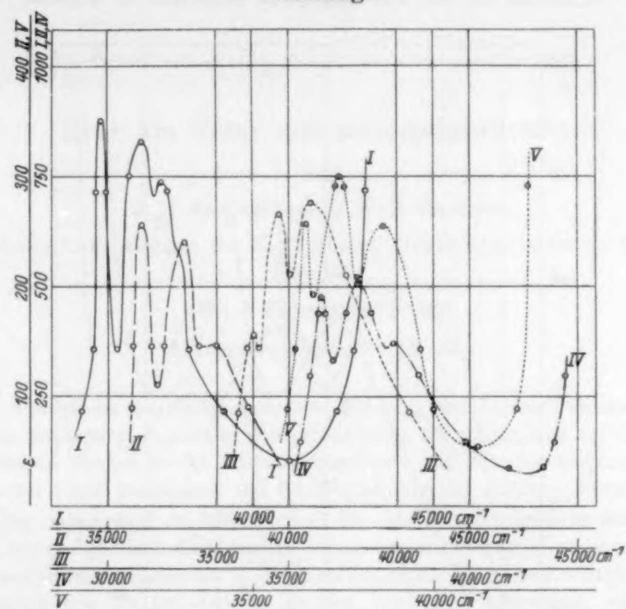


Fig. 2. Chlorxylole. *I* = 1, 2, 4; *II* = 1, 2, 5; *III* = 1, 2, 6; *IV* = 1, 3, 4; *V* = 1, 3, 5.

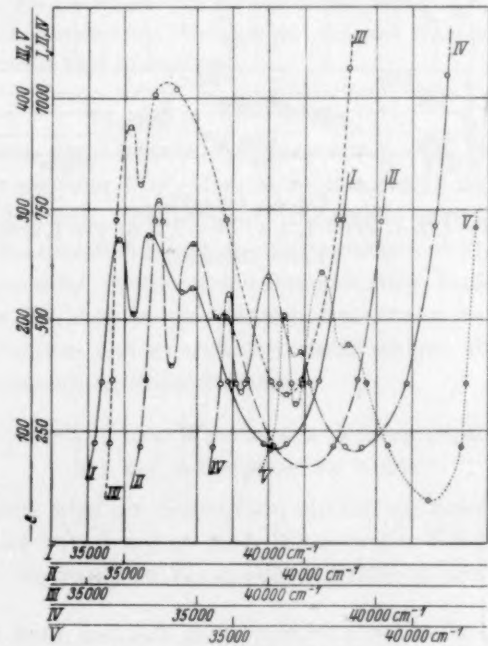


Fig. 3. Bromxylole. *I* = 1, 2, 4; *II* = 1, 2, 5; *III* = 1, 2, 6; *IV* = 1, 3, 4; *V* = 1, 3, 5.

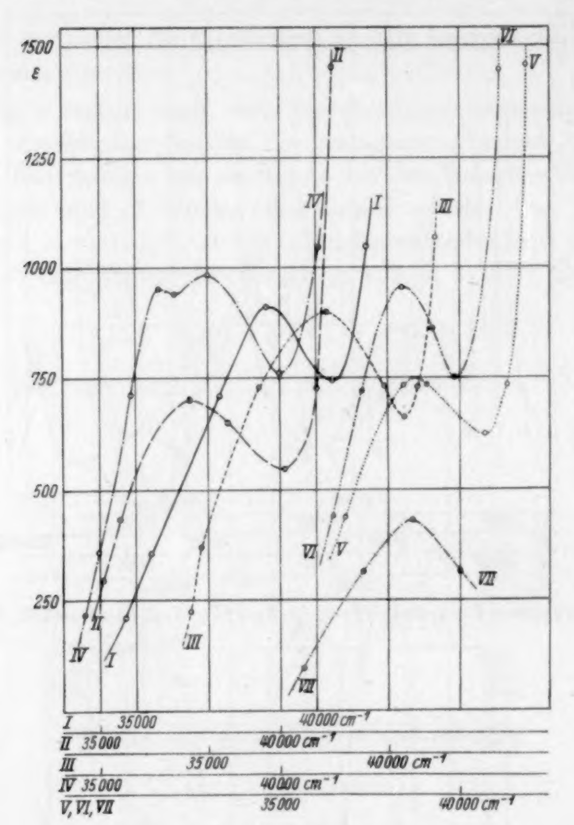


Fig. 4. Jodxylole.
I = 1, 2, 3; *II* = 1, 2, 4; *III* = 1, 3, 4; *IV* = 1, 2, 5; *V* = 1, 2, 6; *VI* = 1, 3, 5;
VII = Jodäthyl.

Über die Natur der Adsorptionskräfte.

Von

J. H. de Boer und J. F. H. Custers.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 12. 33.)

Eine numerische Auswertung der von POLANYI und LONDON für die VAN DER WAALSsche Adsorption gegebenen Formel im Falle der Adsorption an Kohle führt zu zu niedrigen Werten für die Adsorptionsenergie. Die Berücksichtigung der Oberflächenstruktur und Rauhigkeit der Oberfläche gibt die richtige Grössenordnung.

Bei der Adsorption an Oberflächen, die aus Ionen aufgebaut sind, werden Moleküle, die peripherisch angeordnete Dipole tragen, vorzugsweise elektrostatisch gerichtet adsorbiert. So werden z. B. Phenolmoleküle an einer Kochsalzoberfläche elektrostatisch mit der OH-Gruppe an den Chlorionen adsorbiert, während der Benzolring des Moleküls hauptsächlich durch VAN DER WAALSsche Adsorption mit der flachen Seite der Oberfläche parallel angeordnet wird.

Auf einige charakteristische Merkmale der VAN DER WAALSschen und elektrostatischen Adsorption wird hingewiesen.

§ 1. Einleitung.

Die Analyse der Lichtabsorptionsspektren von Paranitrophenolmolekülen, die an einer CaF_2-Oberfläche adsorbiert sind, hat uns, wie in der nachfolgenden Abhandlung[1]) mitgeteilt wird, zum Ergebnis geführt, dass bei diesen Adsorptionserscheinungen elektrostatische und VAN DER WAALSsche Kräfte nebeneinander eine Rolle spielen. Um einen besseren Einblick in die relative Bedeutung beider Kräfte zu erhalten, erscheint es uns wünschenswert, in einigen konkreten Fällen die Adsorptionsenergien abzuschätzen.

§ 2. Die VAN DER WAALSschen Adsorptionskräfte bei der Adsorption an Kohle.

Zweifelsohne wird die Adsorption dipolfreier Moleküle durch eine Kohleoberfläche von den VAN DER WAALSschen Kräften verursacht. LONDON[2]) hat die VAN DER WAALSschen Kräfte in den letzten Jahren

[1]) J. H. DE BOER und J. F. H. CUSTERS, Z. physikal. Ch. (B) **25**, 238. 1934.
[2]) F. LONDON, Z. Physik **63**, 245. 1930.

formelmässig fassen können, wodurch es POLANYI und LONDON[1]) möglich wurde, einen Ausdruck für die Adsorptionsenergie abzuleiten, indem sie die Wechselwirkungsenergien $\frac{C}{R_i^6}$ des adsorbierten Moleküls mit den Atomen der adsorbierenden Wand summierten und die Summation durch eine Integration ersetzten:

$$\Phi_{\text{ads}} = \iiint \frac{C}{R_i^6} \cdot N\,dv = \frac{N\pi C}{6} \cdot \frac{1}{d^3},$$

wobei R_i den Abstand des adsorbierten Atoms zu den verschiedenen Atomen des Adsorbens, N die Anzahl der Atome des Adsorbens pro Kubikzentimeter, d den Abstand des adsorbierten Atoms zur Wand und C eine Konstante bedeuten.

In erster Näherung kann für C der spezielle Wert:

$$C = \frac{3\alpha\alpha'}{2} \cdot \frac{I I'}{I + I'}$$

geschrieben werden, wobei α und α' die Polarisierbarkeiten der adsorbierten Moleküle bzw. der Atome der Wand vorstellen und I und I' sich aus der Dispersionskurve ergebende charakteristische Energien, z. B. Ionisierungsenergien, bedeuten.

Bei der numerischen Auswertung obenstehender Gleichungen im Falle der Adsorption von He, N_2, A, CO, CH_4 und CO_2 an Kohle erzielt LONDON[2]) gute Übereinstimmung mit den experimentell bekannten Adsorptionsenergien. Leider sind dabei aber die berechneten Adsorptionsenergien infolge eines Rechenfehlers zehnmal zu hoch ausgefallen, so dass die Übereinstimmung in Wirklichkeit nicht vorhanden ist.

Vorläufig scheint es, dass die Theorie die richtige Grössenordnung nicht trifft. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Erstens ist es natürlich möglich, dass bei der numerischen Auswertung andere Werte für die Atomkonstanten, insbesondere für α' und I' des Kohlenstoffes, eingesetzt werden müssen; vermutlich hat aber die Diskrepanz in der Grössenordnung einen tieferen Grund.

Zweitens darf bei den kurzen Abständen der adsorbierten Moleküle zur Wand — sie variieren von 3·0 bis 3·4 Å — die Summation noch nicht durch eine Integration ersetzt werden. LONDON gibt an, dass der Abstand grösser als $\frac{1}{\sqrt[3]{N}}$ sein muss. Nun ist hier $\frac{1}{\sqrt[3]{N}} = 2{\cdot}07$ Å,

[1]) M. POLANYI und F. LONDON, Naturw. 18, 1099. 1930. [2]) F. LONDON, Z. physikal. Ch. (B) 11, 246. 1931.

so dass der Abstand hier etwa 1·5mal dieser Betrag ist; eine rohe Summierung über die ersten Atome und Integration über die weiter entfernten lehrt aber, dass, wenn das Verhältnis des Abstandes des adsorbierten Moleküls zur Wand und des Atomabstandes der Wandatome 1·5 beträgt, das Potential noch ungefähr das Zweifache ist des durch direkte Integration gefundenen Betrages. Hierdurch werden also die berechneten Potentiale zwar höher, aber auch dann wird die Grössenordnung der experimentell bekannten Potentiale noch nicht erreicht.

Drittens aber darf nicht mit einer ebenen Oberfläche gerechnet werden. Auch LONDON erkennt schon, dass in Spalten und Rissen der Wand ein höheres Potential herrschen wird und besonders hat POLANYI[1]) den Einfluss dieser Spalten und Risse auf die Form der Adsorptionsisotherme besprochen; es scheint uns, dass gerade diese Risse und Spalten oder auch Hohlräume die wirklich gefundene Grössenordnung der Adsorptionsenergien erklären.

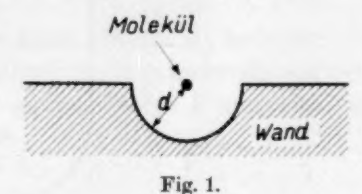


Fig. 1.

Wieviel eine Unebenheit der Oberfläche ausmacht, sieht man am besten, wenn man das Molekül im Abstand d von der Wand in einer halbkugelförmigen Aushöhlung mit dem Radius d adsorbieren lässt. Fig. 1 gibt einen schematischen Schnitt der Situation.

Die Integration über alle Atome der Wand gibt hier wieder:

$$\Phi'_{\text{ads}} = \iiint \frac{C}{R_i^6} \cdot N dv,$$

oder in Polarkoordinaten geschrieben:

$$\Phi'_{\text{ads}} = \int_d^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi} \frac{CN}{R_i^6} \cdot R_i^2 \sin\varphi \, dr \, d\varphi \, d\vartheta = \frac{4\pi NC}{6} \cdot \frac{1}{d^3},$$

so dass dieses Φ'_{ads} schon viermal so gross ist als Φ_{ads} im Falle der ebenen Wand.

---

[1]) M. POLANYI, Trans. Farad. Soc. 28, 316. 1932.

Ein noch höheres Potential bekommt man in den Fällen wie sie schematisch durch die Fig. 2 und 3 angedeutet sind; man findet dann nämlich:

$$\Phi''_{\text{ads}} = \frac{\pi N C}{d^3}\left\{\frac{2}{3} + \frac{1}{8}(\pi - 2\psi + \sin 2\psi)\right\}.$$

Die Bedeutung des Winkels ψ ist der Fig. 2 zu entnehmen. Bei kleinen Werten von ψ geht dieser Ausdruck über in:

$$\Phi''_{\text{ads}} = \frac{\pi N C}{d^3}\left(\frac{2}{3} + \frac{\pi}{8}\right) = 1{\cdot}06\,\frac{\pi N C}{d^3}.$$

Den höchsten Wert erhält man natürlich bei allseitiger Umhüllung[1]) durch das Adsorbens, in welchem Falle man findet:

$$\Phi'''_{\text{ads}} = \frac{4}{3}\,\frac{\pi N C}{d^3}.$$

Wenn man den Abstand zur Wand so klein wählt, dass keine Integration mehr gestattet ist, kann man sich an einem einfachen

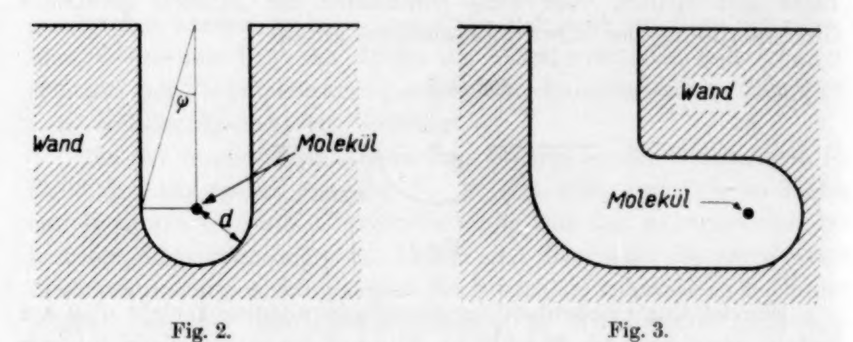


Fig. 2. Fig. 3.

Modell leicht überzeugen, dass auch dann die Potentialvergrösserung durch molekulare Unebenheiten ganz erheblich ist. Ein kubisches Modell mit der Gitterkonstante a gibt, wenn sich das adsorbierte Molekül ebenfalls im Abstande $d = a$ oberhalb eines Gitterpunktes des ebenen Gitters befindet, $\Phi_{\text{ads}} = \sim \frac{1{\cdot}8\,C}{d^6}$; befindet sich das Molekül in einer ähnlichen Lage wie in der Fig. 1, so wird $\Phi'_{\text{ads}} = \sim \frac{6{\cdot}5\,C}{d^6}$, so dass auch hier noch eine Vergrösserung des Potentials um rund $3^1/_2$ mal errechnet wird.

[1]) Auch wenn bei fortschreitender Adsorption in den Kapillaren neue Atome oder Moleküle sich über die schon adsorbierten anlagern, werden die ersten Atome oder Moleküle allseitig (von Adsorbens- und Adsorbatmolekülen zusammen) umgeben und wird die Bindungsenergie dieser Atome oder Moleküle gesteigert.

Man sieht nun leicht ein, dass von den genannten Ursachen besonders die molekulare Rauhigkeit der Oberfläche das berechnete Potential in die richtige Grössenordnung bringt. Man kommt dabei zum Schluss, dass das gute Adsorptionsvermögen der Kohle und ähnlicher Adsorbentia auch energetisch durch die grosse Oberflächenstruktur bedingt ist.

§ 3. Adsorptionsenergie und Verdampfungswärme.

Eine alte bewährte Regel[1]), dass für die Adsorptionsenergie Φ_{ik} in erster Näherung die Hälfte des geometrischen Mittels aus den Verdampfungswärmen der beiden Komponenten λ_i und λ_k gesetzt werden kann,

$$\Phi_{ik} = \frac{1}{2}\sqrt{\lambda_i \lambda_k},$$

lässt sich aus diesem Bilde verstehen. London hat ja gezeigt, dass die Wechselwirkungsenergie von zwei verschiedenen Atomen i und k

$$\varphi_{ik} = -\frac{3\alpha_i \alpha_k}{2R_{ik}^6} \cdot \frac{I_i I_k}{I_i + I_k}$$

geschrieben werden kann. Dieses φ_{ik} bedeutet aber nichts anderes als das geometrische Mittel der Wechselwirkungsenergien zweier Atome i untereinander und zweier Atome k untereinander:

$$\sqrt{\varphi_{ii'} \cdot \varphi_{kk'}} = -\sqrt{\frac{3}{4}\frac{\alpha_i^2 I_i}{R_{ii'}^6} \cdot \frac{3}{4}\frac{\alpha_k^2 I_k}{R_{kk'}^6}},$$

wenn geschrieben werden darf:

$$\sqrt{I_i I_k} = 2\frac{I_i I_k}{I_i + I_k}$$

und

$$R_{ik} = \sqrt{R_{ii'} R_{kk'}}.$$

Diese letzten zwei Beziehungen nun sind in vielen Fällen zulässig; es sind dieselben zwei Beziehungen, die van Arkel und de Groot[2]) bei der Ableitung der von van Laar früher gefundenen Additivität der van der Waalsschen $\sqrt{a}$-Werte benutzt haben.

Wenn man also für die Wechselwirkungsenergie schreiben darf:

$$\varphi_{ik} = \sqrt{\varphi_{ii'}\, \varphi_{kk'}},$$

ist es nur noch nötig, dass die Summierungskonstante im Falle der Adsorption die Hälfte ist der Summierungskonstante im Falle der Verdampfung, damit

$$\Phi_{ik} = \frac{1}{2}\sqrt{\lambda_i \lambda_k}.$$

---

[1]) A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 455 und 483. Leipzig 1930.
[2]) A. E. van Arkel und W. de Groot, Physica 12, 211. 1932. A. E. van Arkel, Rec. Trav. chim. 51, 1081. 1932.

Dies ist der Fall, wenn die Moleküle adsorbiert werden, wie es in Fig. 1 schematisch angegeben ist[1]).

§ 4. Die Adsorption an der Oberfläche eines aus Ionen aufgebauten Kristalls.

Während die VAN DER WAALSschen Kräfte an einer ebenen Kohleoberfläche nur zu Adsorptionsenergien von etwa 0·5 bis 1·0 kcal/Mol führen (bei einer Polarisierbarkeit $\alpha = \sim 2 \cdot 10^{-24}$ und einem Abstand $d = \sim 3{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$ cm), geben die oberhalb einer Kristalloberfläche herrschenden elektrostatischen Felder bei Polarisation eines Moleküls im allgemeinen noch kleinere Energien. Anders wird es aber, wenn permanente Dipole vorhanden sind. Wir werden, um einen Einblick in die hier vorkommenden Grössenordnungen zu erlangen, die Adsorption eines Phenolmoleküls an einer ebenen Kochsalzoberfläche betrachten. Man hat dabei zwischen der Adsorption der *OH*-Gruppe und der des Benzolringes zu unterscheiden.

A. Die *OH*-Gruppe enthält einen Dipol von der Grösse $1{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$ e.s.E., hat eine Polarisierbarkeit von $1 \cdot 10^{-24}$ (die Refraktion beträgt 2·625), während als Radius der Radius des Sauerstoffions $\sim 1{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$ cm[2]) genommen werden kann.

1. Der Dipol hat hier eine periphere Stellung, wodurch er besonders wirksam ist; wir werden aber dieser Exzentrizität vorläufig keine Rechnung tragen und den Dipol in die Mitte des Sauerstoffions legen, wodurch die Energie der Dipolbindung, die wir berechnen, einen Minimalwert vorstellt. Bei der Dipolbindung wird die *OH*-Gruppe von den negativen Ionen der Salzoberfläche, also bei Kochsalz von den Chlorionen, gebunden werden, so dass wir für den Abstand zur Oberfläche hier die Summe der Radien des Chlorions und der *OH*-Gruppe setzen können

$$d = 1{\cdot}81 + 1{\cdot}40 = 3{\cdot}2 \text{ Å}.$$

Im Abstande $3{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt das elektrostatische Feld der Kochsalzoberfläche

$$F = 0{\cdot}95 \cdot 10^5 \text{ e.s.E.},$$

---

[1]) Die Betrachtung, die man bei EUCKEN (loc. cit.) findet, kommt eigentlich, was dieses letzte Bild anbetrifft, auf dasselbe hinaus. [2]) Wir wählten hier den von PAULING angegebenen Wert und nicht den Wert von GOLDSCHMIDT, der etwas kleiner ist, um bei der Abschätzung der elektrostatischen Wirkungen möglichst vorsichtig vorzugehen. Über die Werte der Ionradien siehe A. E. VAN ARKEL und J. H. DE BOER, Chemische Bindung, S. 36. Leipzig 1931.

so dass für die Energie infolge der Dipolbindung erhalten wird:

$$\varphi_\mu = -F\mu = -0{\cdot}95 \cdot 1{\cdot}7 \cdot 10^{-13} = -1{\cdot}62 \cdot 10^{-13}\ \text{erg/Molekül}.$$

Die Adsorptionsenergie infolge Dipolbindung ist also:

$$\Phi_\mu = 2{\cdot}34\ \text{kcal/Mol}.$$

Nun fragt sich, ob in diesem Abstande zur Oberfläche die Dipolbetrachtung noch ihre Gültigkeit beibehält[1]). HÜCKEL[2]) gibt eine Formel für den Feldverlauf (welche bei *NaCl* von einem Abstand 2·8 Å an gültig ist):

$$F(r) = \frac{\varepsilon}{a^2}\, 2\pi \cdot 16 \cdot e^{-2\pi\sqrt{2}\frac{r}{a}},$$

wo ε die Elementarladung des Elektrons, a die Gitterkonstante des Kochsalzgitters (bei *NaCl*: $a = 5{\cdot}628 \cdot 10^{-8}$ cm) und r den Abstand zur Oberfläche bedeuten.

Ersetzen wir nun den Dipol $\mu = \varepsilon\, l$ im Abstand d zur Oberfläche durch eine Ladung $+\varepsilon$ im Abstand $d - \frac{l}{2}$ und $-\varepsilon$ im Abstand $d + \frac{l}{2}$, so ergibt sich für die Bindungsenergie:

$$\varphi_\mu = -\int_{d+\frac{l}{2}}^{d-\frac{l}{2}} F\varepsilon\, dr = -1{\cdot}64 \cdot 10^{13}\ \text{erg/Molekül},$$

$$\Phi_\mu = 2{\cdot}37\ \text{kcal/Mol}.$$

Die direkte Dipolberechnung führt hier also noch zum guten Resultat.

Wir haben jetzt den Abstossungskräften noch keine Rechnung getragen. Wenn man für das Potential dieser Abstossungskräfte die vielfach benutzte erste Annäherung:

$$\Phi_{\text{abst}} = +\frac{b}{r^n}$$

setzt, wobei b eine Konstante, r wieder den Abstand zur Oberfläche und n einen Exponent, für welchen meistens 10 gesetzt werden kann, bedeuten, so berechnet sich die Gesamtenergie $\varphi_{\mu,\,\text{abst}}$ der Dipolbindung und der Abstossungskräfte im Abstand d (Gleichgewichtsabstand) mit Hilfe der in diesem Punkte herrschenden Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \varphi_{\mu,\,\text{abst}}}{\partial r}\right)_{r=d} = 0$$

zu:

$$\varphi_{\mu,\,\text{abst}} = \varphi_\mu \left(1 - \frac{2\pi\sqrt{2}\,d}{a \cdot n}\right).$$

---

[1]) In seiner Besprechung der Berechnungen HÜCKELS scheint LONDON (Z. physikal. Ch. [B] **11**, **243**. **1931**) diesem Umstand grosse Bedeutung beizumessen.
[2]) E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation, S. 125. Leipzig 1928.

Mit $d = 3{\cdot}2$ Å und a (Gitterkonstante des Kochsalzes) $= 5{\cdot}628$ Å berechnet sich also:

$$\Phi_{\mu,\,\text{abst}} = \Phi_\mu\,(1 - 0{\cdot}5) = 1{\cdot}2 \text{ kcal/Mol.}$$

Mit diesem Ansatz für das Potential der Abstossungskräfte würde der prozentuelle Einfluss dieser Kräfte vom Gleichgewichtsabstand d abhängig sein, und es würde in grösseren Gleichgewichtsabständen vom Gitter als $d = \frac{na}{2\pi\sqrt{2}} = 1{\cdot}12\,a$ das Potential der Abstossung das Potential der elektrostatischen Anziehungskräfte übertreffen. Dies scheint unwahrscheinlich; die Abstossungskräfte haben nur geringe Reichweite. Deshalb schreiben BORN und MAYER[1]) für das Potential der Abstossungskräfte den quantenmechanisch besser begründeten Ansatz:

$$\varphi_{\text{abst}} = +\,b\,e^{-\frac{r}{\varrho}},$$

wo r wieder den Abstand zur Oberfläche bedeutet, während b und ϱ Konstanten sind. ϱ bestimmte sich empirisch zu $\varrho = 0{\cdot}345 \cdot 10^{-8}$ cm.

Mit Hilfe der Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \varphi_{\mu,\,\text{abst}}}{\partial r}\right)_{r=d} = 0,$$

erhalten wir:

$$\varphi_{\mu,\,\text{abst}} = \varphi_\mu \left(1 - \frac{2\pi\sqrt{2}\,\varrho}{a}\right),$$

so dass

$$\Phi_{\mu,\,\text{abst}} = 0{\cdot}45^5\,\Phi_\mu = 1{\cdot}1 \text{ kcal/Mol.}$$

2. Berechnen wir nun die Adsorptionsenergie infolge der VAN DER WAALSschen **Kräfte**, so ergibt sich, dass bei dem kleinen Wert von d in bezug auf den Atomabstand in Kochsalz die Integration viel zu niedrige Werte gibt. Wir müssen hier die Wirkungsenergien mit den einzelnen Punkten des Gitters summieren:

$$\Phi_w = \frac{C}{\left(\frac{a}{2}\right)^6} \sum_{s=0}^{s=\infty} \sum_{\substack{n=-\infty \\ m=-\infty}}^{\substack{m=+\infty \\ n=+\infty}} \frac{1}{\left\{\left(\frac{2d}{a} + s\right)^2 + n^2 + m^2\right\}^3},$$

wo a die Gitterkonstante (doppelter Abstand $Na^+ - Cl^-$), d der Abstand des adsorbierten Moleküls zur Oberfläche, s, n und m ganze Zahlen sind und

$$C = \frac{3\alpha\alpha'}{2} \cdot \frac{II'}{I + I'}$$

ist.

Wir erhalten hier:

$$\Phi_w = 0{\cdot}213 \cdot 10^{46}\,C.$$

---

[1]) M. BORN und J. E. MAYER, Z. Physik 75, 1. 1932.

Da Kochsalz bei etwa 1600 Å ein steiles Absorptionsband zeigt, kann für I' hier 175 kcal genommen werden; α' berechnet sich aus der Molrefraktion des Kochsalzes zu $\frac{3\cdot25}{2}\cdot10^{-24}=1\cdot6\cdot10^{-24}$.

Das OH^--Ion hat in wässerigen Lösungen eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei etwa 1860 Å[1]) (entsprechend 152 kcal); dabei handelt es sich aber um die Lichtabsorption eines hydratisierten freien Hydroxylions. Besser ist es wahrscheinlich, die erste Absorptionsbande der Alkohole zu betrachten, da hier die Hydroxylgruppe auch an Kohlenstoff gebunden ist und der gesättigte Kohlenwasserstoffrest erst bei noch kürzeren Wellen absorbiert (der auf die erste Bande der Alkohole folgende Anstieg ist wahrscheinlich dem Kohlenwasserstoffrest zuzuschreiben). Die erste Bande der Alkohole liegt bei etwa 1780 Å[2]), so dass wir für I hier 160 kcal schreiben. Wie schon oben erwähnt wurde, ist die Polarisierbarkeit $\alpha=1\cdot10^{-24}$.

C berechnet sich somit in diesem Fall zu

$$C=\frac{3\cdot1\cdot6\cdot1\cdot0}{2}\cdot10^{-48}\cdot\frac{175\cdot160}{175+160}=2\cdot01\cdot10^{-46}\ \text{kcal}\cdot(\text{cm}^3)^2/\text{Mol},$$

so dass wir hier für die Adsorptionsenergie infolge der VAN DER WAALSschen Kräfte finden:

$$\Phi_w=0\cdot213\cdot10^{46}\cdot2\cdot01\cdot10^{-46}=0\cdot43\ \text{kcal/Mol}.$$

Φ_w ist bei der Adsorption der Hydroxylgruppe an der ebenen Kochsalzoberfläche viel kleiner als Φ_μ. Nun kann Φ_w infolge der Unebenheit der Oberfläche im Höchstfalle zum sechsfachen Wert steigen und bleibt selbst dann noch kleiner als Φ_μ, wenn wir bedenken, dass Φ_μ schon ein Minimalwert ist (Dipol in Wirklichkeit nicht in der Mitte, sondern peripherisch) und auch durch die Unebenheiten der Oberfläche eine Vergrösserung erleiden kann.

Eine starke Vergrösserung des Φ_μ-Wertes wird bei herausragenden Unebenheiten der Oberfläche erhalten, also z. B. an Spitzen und herausragenden Kanten; selbstverständlich wird Φ_w dabei verkleinert.

Wenn nur VAN DER WAALSsche Kräfte vorhanden wären, so würde die Adsorptionsenergie der OH-Gruppe also viel kleiner sein als die durch die Dipolbindung gegebene Energie. Durch die Wirkung der Abstossungskräfte würde dann auch in diesem Falle die Energie $\Phi_{w,\,\text{abst}}$ ungefähr die Hälfte werden, also:

$$\Phi_{w,\,\text{abst}}=\sim0\cdot2\ \text{kcal/Mol}$$

betragen.

---

[1]) H. LEY und B. ARENDS, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 240. 1929. [2]) G. HERZBERG und G. SCHEIBE, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 390. 1930.

3. Die Polarisation durch das elektrostatische Feld der Kochsalzoberfläche führt zu noch kleineren Energiewerten Φ_α[1]). Mit den oben schon erwähnten Werten für das elektrostatische Feld im Abstande 3·2 Å der Oberfläche und der Polarisierbarkeit der OH-Gruppe findet man für:

$$\varphi_\alpha = -\frac{F^2\alpha}{2} = -\frac{(0{\cdot}95)^2\cdot 10^{10}\cdot 1{\cdot}0\cdot 10^{-24}}{2} = -0{\cdot}045\cdot 10^{-13}\ \text{erg/Molekül},$$

also:

$$\Phi_\alpha = 0{\cdot}065\ \text{kcal/Mol}.$$

Φ_α ist also wieder viel kleiner als Φ_w, in Spalten und Rissen oder Hohlräumen wird Φ_α vergrössert, während Φ_w abnimmt; nur an herausragenden Spitzen oder Kanten wird Φ_α vergrössert und nimmt Φ_w ab, so dass an derartigen aktiven Stellen die Bindungsenergie durch elektrostatische Polarisation die VAN DER WAALSsche Bindungsenergie übertreffen kann. Im extremsten Fall der Bindung an einem einzigen negativen Ion im Abstand 3·2 Å wird das Verhältnis dieser Bindungsenergien sogar fünf.

In allen Fällen gibt Φ_μ den grössten Beitrag, so dass wir schliessen können, dass die OH-Gruppe an Salzoberflächen immer gerichtet adsorbiert wird. Natürlich ist die totale Adsorptionsenergie die Summe von $\Phi_\mu + \Phi_w + \Phi_\alpha$, noch vermehrt um den Energiebetrag, welcher der Polarisation der Gitterionen durch den adsorbierten Dipol entspricht, während der Beitrag der Abstossungskräfte in Abzug kommt.

B. Der Benzolring hat keinen Dipol; hier wird im allgemeinen die VAN DER WAALSsche Bindung massgebend sein. Dabei wird sich der Ring mit seiner flachen Seite der Oberfläche parallel anordnen, wobei der mittlere Abstand zufällig wieder zu 3·2 Å gesetzt werden kann (Radius Cl^- : 1·81 Å, Na^+ : 0·98 Å, halber Abstand zweier aromatischer Ringe im Kristall etwa 1·7^5 Å). Somit können wir direkt schreiben:

$$\Phi_w = 0{\cdot}213\cdot 10^{46}\ C.$$

Um den C-Wert zu ermitteln, brauchen wir wieder die α- und I-Werte für den Benzolring. Die Polarisierbarkeit folgt aus dem Refraktionswert von C_6H_5 zu $\alpha = 10\cdot 10^{-24}$, während wir für I den Energiewert der bei etwa 2700 Å liegenden Benzolbande nehmen, also I = etwa 105 kcal.

$$C = \frac{3\cdot 1{\cdot}6\cdot 10{\cdot}0}{2}\cdot 10^{-48}\cdot\frac{175\cdot 105}{175+105} = 15{\cdot}8\cdot 10^{-46}\ \text{kcal}\cdot(\text{cm}^3)^2/\text{Mol}$$

und somit:

$$\Phi_w = 0{\cdot}213\cdot 10^{46}\cdot 15{\cdot}8\cdot 10^{-46} = 3{\cdot}4\ \text{kcal/Mol}.$$

---

[1]) Vgl. auch J. E. LENNARD JONES und B. M. DENT, Trans. Farad. Soc. 24, 92. 1928.

Durch die Wirkung der Abstossungskräfte wird wieder:

$$\Phi_{w,\,\mathrm{abst}} = \sim 1\cdot5 \text{ kcal/Mol}.$$

Nun befindet sich nicht jedes Atom des Benzolringes oberhalb eines Gitterpunktes, wodurch eigentlich die Summierung wieder zu anderen Werten Anlass geben muss. Wenn das Atom sich im Abstand d über der Mitte einer Elementarzelle der Oberfläche befindet, ist die Bindungsenergie etwas kleiner als wenn es sich im Abstande d über einem Gitterpunkt befindet. Der Mitte einer Elementarzelle kann es sich aber bis zu einem kleineren Abstand nähern, wodurch die Energie wieder grösser wird. Die Atome des Benzolringes aber sind natürlich nicht imstande, jedes für sich ihre günstigsten Positionen in bezug auf die Oberfläche aufzusuchen, da sie aneinander gebunden sind. Die Grössenordnung der Bindungsenergie wird deshalb nicht stark geändert, so dass wir schliessen können, dass der Benzolring mit einer Energie von etwa 1·5 kcal/Mol an der Kochsalzoberfläche adsorbiert wird[1]).

Das Gesamtergebnis der Berechnungen, die Adsorption von Phenol an Kochsalz betreffend, ist also dieses, dass die OH-Gruppe mit einer Energie, die bedeutend grösser als 1·5 kcal/Mol $\left(\sim\frac{2\cdot37}{2} + \sim\frac{0\cdot43}{2} + \sim\frac{0\cdot06^5}{2}\right.$, die 2 im Nenner stammt von den Abstossungskräften$\left.\right)$ sein wird, über ein Chlorion[2]) gelagert wird und der Benzolring mit einer

[1]) Man könnte noch daran denken, dass im Phenylrest vom Phenol ein induziertes Dipolmoment vorhanden ist, während auch den CH-Bindungen Partialmomente zugeschrieben werden können. Das induzierte Moment liegt jedenfalls nicht peripherisch, wodurch seine Bindungsenergie sehr gering ist (siehe z. B. A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Rec. Trav. chim. **52**, 731. 1933). Die Partialmomente der CH-Bindungen geben auch zu einer parallelen Lage des Phenylrestes Anlass.

[2]) Man könnte noch daran denken, dass die OH-Gruppe über ein Natriumion gelagert wäre, da dabei der Abstand kleiner ist (2·4 Å statt 3·2 Å) und daher der van der Waalssche Teil der Bindung stark vergrössert ist. In der Tat berechnet sich in diesem Falle für $\Phi_w = 1\cdot56$ kcal/Mol statt 0·43 kcal/Mol bei der Bindung über einem Chlorion. Falls nun wirklich der Dipol in die Mitte der OH-Gruppe angeordnet sein würde, würde dann die Totalenergie sehr viel grösser sein. Der Dipol ist aber peripherisch angeordnet; legt man den Dipol halbwegs zwischen Zentrum und Peripherie, so wird im Falle der Adsorption über einem Chlorion gefunden: $\Phi = \Phi_\mu + \Phi_w + \Phi_\alpha = 7\cdot2 + 0\cdot43 + 0\cdot06 = 7\cdot7$ kcal/Mol und über einem Natriumion $\Phi = 2\cdot8 + 1\cdot56 + 0\cdot84 = 5\cdot2$ kcal/Mol und es überwiegt also wieder die Wirkung des Chlorions. Durch die Wirkung der Abstossungskräfte wird das Verhältnis dieser beiden Energien noch günstiger für die Lage über dem Chlorion; die Zahlen werden dann über einem Chlorion $\sim$ 3·5 kcal/Mol und über einem Natriumion $\sim$ 2·2 kcal/Mol, wobei

Energie von etwa 1·5 kcal/Mol mit der flachen Seite der Oberfläche parallel gebunden wird. Die Lage des *OH*-Dipols in Phenol in bezug auf die Fläche des Benzolringes[1]) ist derart, dass beide Bindungen zu gleicher Zeit stattfinden können.

§ 5. Vergleich der verschiedenen Adsorptionskräfte.

Zum Schluss wollen wir noch einige Unterschiede zwischen den VAN DER WAALSschen und den elektrostatischen Adsorptionskräften erwähnen.

1. Die VAN DER WAALSschen Kräfte sind die allgemeineren, sie führen aber an ebenen Oberflächen zu Adsorptionsenergien, die kleiner sind als die experimentell bekannten Werte. Die Adsorptionsenergie wird bei Anlagerung in Spalten, Rissen und Hohlräumen der Oberfläche erheblich vergrössert und erreicht dabei Werte, die den bekannten Adsorptionswerten entsprechen. An herausragenden Spitzen oder Kanten werden die Moleküle durch die VAN DER WAALSschen Kräfte nicht adsorbiert. Die adsorbierten Atome oder Moleküle suchen die Stellen, wo sie die meisten direkten Nachbarn haben; dies bedeutet auf einer ebenen Oberfläche, dass sie sich im allgemeinen über die Mitte der Elementarzelle anlagern. Die adsorbierten Moleküle ziehen einander an.

2. Adsorption durch Dipolbindung herrscht immer vor, wenn an Oberflächen von Stoffen, die aus Ionen aufgebaut sind, Moleküle angelagert werden, die Dipole nicht all zu kleinen Wertes tragen oder vorzugsweise peripherisch angeordnete Dipole besitzen (Wasser, Ammoniak, organische *OH*-, NH_2-, *COOH*-Verbindungen usw.). Die Adsorptionsenergie, die an ebenen Oberflächen schon erhebliche Werte aufweisen kann, kann bedeutend grösser werden, wenn die Moleküle an herausragenden Spitzen oder Kanten adsorbiert werden. Die Moleküle ordnen sich über den Gitterionen und nicht über der Mitte der Elementarzellen an. Da gleichgerichtete Dipole einander abstossen, suchen die Moleküle sich in Stellen anzuordnen, die möglichst weit von den anderen schon adsorbierten Molekülen entfernt sind.

---

für das Potential der Abstossungskräfte $\Phi_{abst} = b e^{-\frac{r}{\varrho}}$ gesetzt ist. Eine Lage über der Mitte einer Elementarzelle kommt natürlich für die dipolhaltige *OH*-Gruppe nicht in Betracht.

[1]) Der *OH*-Dipol bildet einen Winkel mit dem Benzolring, vgl. unter anderen: A. E. VAN ARKEL und J. H. DE BOER, Chemische Bindung, S. 287. Leipzig 1931.

3. Adsorption durch elektrostatische Polarisation wird nur dann nicht der VAN DER WAALSschen Adsorption untergeordnet sein, wenn entweder die adsorbierten Moleküle oder Atome sehr klein sind, oder die Adsorption an herausragenden Spitzen und Kanten der aus Ionen aufgebauten Oberflächen stattfindet. In Spalten und Rissen ist die Adsorptionsenergie infolge dieser Bindung kleiner als an der ebenen Oberfläche, an herausragenden Spitzen und Kanten ist die Energie am grössten. Die Moleküle oder Atome sind infolge dieser Bindung zu einer Anordnung über den Gitterionen bestrebt, während sie einander bei gleichgerichteten induzierten Dipolen abstossen.

4. Stellen wir die wichtigsten Hauptmerkmale nebeneinander, so erhalten wir folgende Tabelle:

VAN DER WAALSsche Adsorption:	Elektrostatische Adsorption:
Energie am grössten in Spalten, Rissen und Hohlräumen.	Energie am grössten an herausragenden Spitzen und Kanten.
Moleküle lagern sich vorzugsweise über die Mitten der Elementarzellen.	Moleküle lagern sich über die Ionen.
Moleküle ziehen einander an.	Moleküle stossen im allgemeinen einander ab.

5. Da die verschiedenen Kräfte nebeneinander wirksam sind, wird z. B. ein dipolfreies Molekül oder Atom schon dann an den von den elektrostatischen Kräften bevorzugten Stellen adsorbiert, wenn die Summe der Energien dort am grössten ist. Es braucht somit die Energie der elektrostatischen Bindung nicht an und für sich grösser zu sein als die Energie der VAN DER WAALSschen Bindung.

Eindhoven, den 31. 10. 1933.

Lichtabsorptionskurven von adsorbierten Paranitrophenolmolekülen und deren Analyse.

Von

J. H. de Boer und J. F. H. Custers.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 12. 33.)

Bei der Adsorption von Paranitrophenolmolekülen an einer CaF_2-Oberfläche werden zwei Schichten gebildet. Die Moleküle der ersten Schicht sind mit den OH-Dipolen an den Fluorionen der Oberfläche elektrostatisch adsorbiert und zeigen ein Absorptionsspektrum, das gegenüber dem Spektrum von reinem Paranitrophenol stark nach Rot verschoben ist. Die Moleküle der zweiten Schicht sind durch VAN DER WAALSsche Adsorptionskräfte an den Molekülen der ersten Schicht adsorbiert; sie sind optisch unverändert.

§ 1. Einleitung.

Wenn Paranitrophenolmoleküle an einer vakuumsublimierten CaF_2-Schicht adsorbiert werden, färbt sich die Schicht gelb; es findet also eine Rotverschiebung des Lichtabsorptionsspektrums statt, wodurch die sonst farblosen Moleküle in gelber Farbe erscheinen. Es ist dies ein Beispiel eines allgemeinen Effektes, dass in vielen Fällen das Absorptionsspektrum durch Adsorption verschoben wird[1]), während in diesem speziellen Falle die Verschiebung nach Rot darauf hinweist, dass die Paranitrophenolmoleküle mit ihren OH-Dipolen an den negativen Fluorionen der CaF_2-Schicht adsorbiert werden[2]). Das elektrostatische Feld des Fluorions setzt dabei die Wirkung des Wasserstoffions der Hydroxylgruppe herab und ruft dadurch eine im selben Sinne verlaufende Verschiebung des Absorptionsspektrums hervor, wie die Entfernung des Wasserstoffions, also die Ionisierung, es tut.

Vorliegende Mitteilung hat den Zweck, die Abhängigkeit der Bandenverschiebung von der Besetzungsdichte der adsorbierten Schicht zu studieren. Da infolge der niedrigen Dampfdrucke des Paranitrophenols die Einstellung von Gleichgewichtszuständen lange Zeiten beansprucht, konnten wir nicht die kürzlich beschriebene Methode[3]) anwenden,

[1]) J. H. DE BOER, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 49. 1932. [2]) J. H. DE BOER, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 403. 1932. [3]) J. H. DE BOER und J. F. H. CUSTERS, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 208. 1933.

welche bei der Messung der Absorptionsspektren von adsorbierten Jodmolekülen benutzt wurde, sondern es wurden die Spektren in regelmässigen Zeitintervallen während des Aufbaues der adsorbierten Schicht bestimmt. Die Bildung der adsorbierten Schicht geht so langsam vor sich, dass während der Messung keine merklichen Unterschiede in der Absorption auftreten.

§ 2. Methode und Messresultate.

Das Absorptionsgefäss *A* wird durch *B* evakuiert; nach dem Heisspumpen wird von dem Drahtgestell, das vorher mit CaF_2 bespritzt worden war, das Salz nach der Ballonwand sublimiert. Es wird weiter

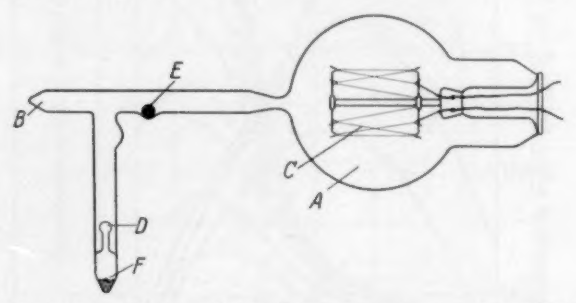


Fig. 1. Adsorptionsgefäss zur Lichtabsorptionsmessung des *p*-Nitrophenols.

bei *B* abgeschmolzen und die Durchlässigkeit der mit dem CaF_2 bedeckten ultraviolett-durchlässigen Glaswand lichtelektrisch gemessen[1]). Dann wird mittelst der Eisenkugel *E* der gläserne Verschluss *D* zerbrochen und nun kann der Dampf des in *F* befindlichen Paranitrophenols in den Apparat treten. Während des ganzen ersten Teils der Messreihe wird *F* auf 0° C gekühlt und *A* auf Zimmertemperatur (etwa 21° C) gehalten. Die erste Messung erfolgt nach 6 Stunden; die dabei erhaltene Absorptionskurve ist in Fig. 2 als Kurve 1 aufgezeichnet. Die Absorptionskonstante *K* ergibt sich aus der Formel $K = \log \frac{a}{b}$, worin *a* die Durchlässigkeit $\left(\frac{I}{I_0}\right)$ vor der Adsorption und *b* die Durchlässigkeit nach erfolgter Adsorption ist. Man sieht, dass schon eine gewisse Adsorption sich bemerkbar macht; die erhaltene Kurve hat ein Maximum bei etwa 370 mμ, während das Maximum der Lichtabsorption von freiem Paranitrophenol bei 316 mμ liegt. Nach 30 Stunden wird wieder die Absorption gemessen; das Resultat findet man in

[1]) Vgl. unter anderen J. F. H. Custers, Z. techn. Phys. 14, 154. 1933.

Kurve 2 der Fig. 2. Das Maximum liegt bei 360 mμ. Das Resultat der weiteren Messungen ist in Fig. 2 und in der anschliessenden Fig. 3 angegeben. In Fig. 4 ist die Höhe des Maximums als Funktion der Zeit aufgetragen (erster Teil der Kurve). Man sieht, dass nach 1200 Stunden

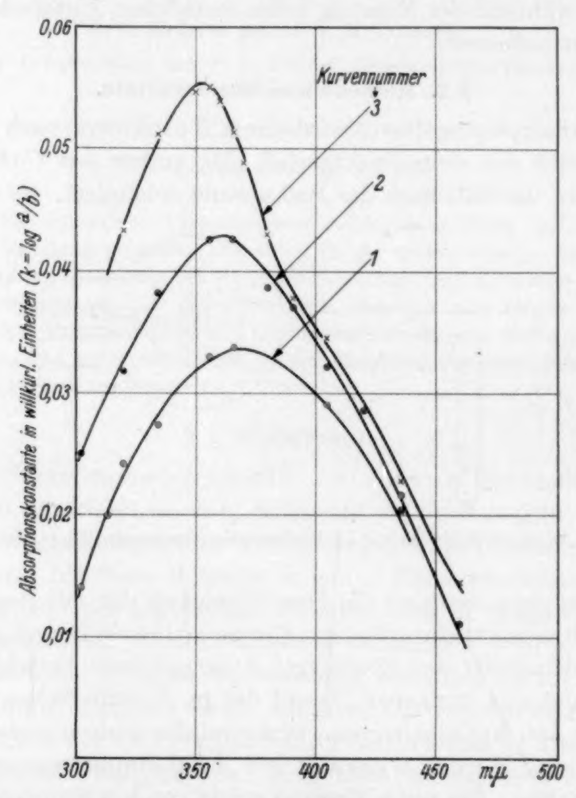


Fig. 2. Absorptionskurven des an CaF_2 adsorbierten *p*-Nitrophenols bei sehr kleiner Besetzungsdichte. Temperatur der CaF_2-Schicht: 21° C, des *p*-Nitrophenolbehälters: 0° C. 1. 6 Stunden nach dem Zutritt des *p*-Nitrophenols. 2. 30 Stunden nach dem Zutritt des *p*-Nitrophenols. 3. 54 Stunden nach dem Zutritt des *p*-Nitrophenols.

die Gleichgewichtseinstellung erreicht ist, so dass Kurve 16 der Fig. 3 die Absorptionskurve der adsorbierten Schicht, die bei 21·3° C mit Paranitrophenol von 0° C in Gleichgewicht ist (Gleichgewicht *I*), darstellt.

Es wird jetzt der Paranitrophenolbehälter auf eine höhere Temperatur gebracht, und zwar wird er 1·5° C niedriger als Zimmertempe-

ratur gehalten. Die dabei gemessenen Absorptionskurven und der Gang der maximalen Höhe liest man wieder in den Fig. 3 und 4 ab.

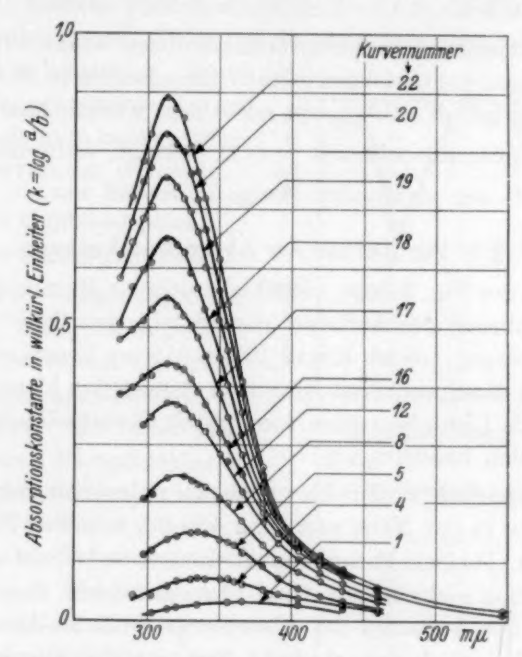


Fig. 3. Absorptionskurven des an CaF_2 adsorbierten p-Nitrophenols in verschiedenen Zeitpunkten nach dem Zutritt des Adsorptivs.

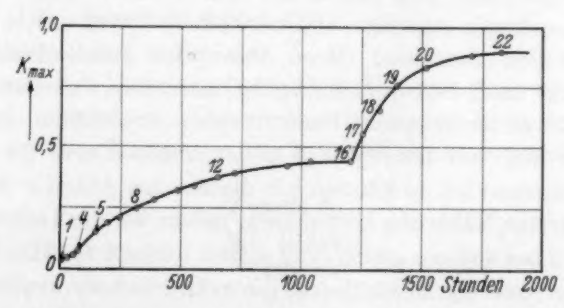


Fig. 4. Absorptionskonstante im Maximum der Absorptionskurven von an CaF_2 adsorbiertem p-Nitrophenol in Abhängigkeit von der Zeit. Linker Kurventeil: Temperatur des p-Nitrophenolbehälters: 0° C; der CaF_2-Schicht: 21° C. Rechter Kurventeil: Temperatur des p-Nitrophenolbehälters: 21·7° C; der CaF_2-Schicht: 23·1° C. Die Nummern der Messpunkte sind in Übereinstimmung mit den Kurvennummern der Fig. 3.

Die Kurve 22 ist die Absorptionskurve des Gleichgewichtszustandes der adsorbierten Schicht bei 23·1° C mit Paranitrophenol von 21·7° C (Gleichgewicht *II*).

Aus gesonderten Adsorptionsbestimmungen wissen wir, dass unter den Bedingungen des Gleichgewichts *II* die adsorbierte Menge 95 % der maximalen Menge, die überhaupt adsorbiert werden kann (bei einem relativen Paranitrophenoldruck $\frac{p}{p_0} = 1$), beträgt, während bei Gleichgewicht *I* 57 % der maximalen Menge anwesend war.

§ 3. Der Aufbau der Absorptionskurven.

Wie man aus Fig. 3 sieht, verschiebt sich das Maximum der Lichtabsorption während des Aufbaues der adsorbierten Schicht nach kürzeren Wellenlängen, um ab Kurve 12 bei 315 mμ konstant zu bleiben. Dieses letztere Maximum lässt vermuten, dass es sich hier schon hauptsächlich um die Lichtabsorption von optisch unveränderten Paranitrophenolmolekülen handelt.

Dieser Eindruck wird noch verstärkt, indem wir sehen, dass die oberen Kurven in der Nähe von etwa 400 mμ in erster Näherung zusammengehen. Da freie Paranitrophenolmoleküle bei 400 mμ praktisch keine Absorption mehr zeigen, weist dies darauf hin, dass in den letzteren Stufen des Aufbaues der adsorbierten Schicht der Hauptsache nach nur noch optisch unveränderte Paranitrophenolmoleküle hinzukommen.

Wir können uns jede Kurve der Kurvenschar aufgebaut denken aus zwei gesonderten Anteilen, und zwar einem Anteil α, von Paranitrophenolmolekülen stammend, deren Absorption durch elektrostatische Beeinflussung nach Rot verschoben ist und einem zweiten Anteil β, von optisch unveränderten Paranitrophenolmolekülen herrührend. Nehmen wir an, dass der Anteil β in der ersten Kurve (1) noch ganz zu vernachlässigen ist, so können wir daraus den Anteil α der anderen Kurven in erster Näherung bestimmen, indem wir die Lichtabsorption der Anteile β bei 405 mμ gleich Null setzen (siehe § 4). Hierbei ist also angenommen, dass die Moleküle, die die α-Anteile hervorrufen, in erster Näherung alle die gleiche Absorption zeigen und einander optisch nicht beeinflussen.

Diese erste Annäherung verwenden wir nur, um die Lichtabsorption der α-Anteile bei der Wellenlänge 313 mμ (Messpunkt möglichst nahe dem Maximum des β-Anteils) zu bestimmen. Indem wir die so

gefundenen Zahlen von den bei 313 mμ gemessenen Absorptionskonstanten abziehen, finden wir die Lichtabsorption der β-Anteile bei dieser Wellenlänge. Hieraus werden mit Hilfe der Lichtabsorptionskurve des reinen Paranitrophenols (siehe § 4) die entsprechenden ganzen Kurven der β-Anteile bestimmt. Durch Abzug von den gemessenen Kurven erhalten wir dann in zweiter Näherung die Kurven der α-Anteile.

§ 4. Die Lichtabsorption des reinen Paranitrophenols.

Da wir für obengenannte Zerlegung der Absorptionsspektren die Kurve des reinen Paranitrophenols benötigen, erschien es uns wünschenswert, die Absorption einer salzsauren Paranitrophenollösung nochmals zu bestimmen, da die Angaben von Wolf[1]) und von Eisenbrand und von Halban[2]) nicht ganz genau übereinstimmen.

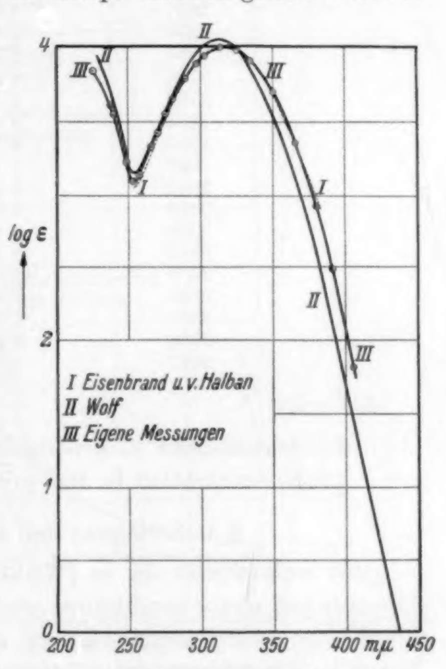


Fig. 5. Lichtabsorptionskurven von reinem p-Nitrophenol.

Dazu wurden 20·8 mg des reinen vakuumsublimierten Paranitrophenols in 500 cm³ 0·1 n-Salzsäure gelöst und die Absorption gemessen. Das Resultat findet man in Tabelle 1 und neben den von Wolf und von Eisenbrand und von Halban gemessenen Kurven in Fig. 5 wiedergegeben. Unsere Resultate sind in bester Übereinstimmung mit den Messungen der letztgenannten Autoren.

Tabelle 1.

Wellenlänge in Å	Mol. Extinkt.-Koeffizient $\varepsilon \cdot 10^{-3}$	log ε
2259	6·91	3·84
2378	4·07	3·61
2399	3·54	3·55
2481	1·67	3·22

1) K. L. Wolf, Leipziger Vorträge 1929. S. 100. 2) J. Eisenbrand und H. von Halban, Z. physikal. Ch. (A) **146**, 101. 1930.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Wellenlänge in Å	Mol. Extinkt.-Koeffizient $\varepsilon \cdot 10^{-3}$	log ε
2537	1·26	3·10
2576	1·40	$3{\cdot}14_5$
2654	2·14	3·33
2700	$2{\cdot}64_5$	3·42
2753	3·56	3·55
2804	4·48	3·65
2894	6·18	3·79
2967	7·72	3·89
3022	8·68	3·94
3134	9·95	4·00
3250	9·48	3·98
3342	8·12	3·91
3500	5·03	3·70
3656	2·30	3·36
3800	$0{\cdot}83_6$	2·92
3906	$0{\cdot}30_3$	2·48
4047	$0{\cdot}06_6$	1·82

$$\varepsilon c d = \log \frac{I_0}{I}.$$

d = Schichtdicke in Zentimeter (0·2590 cm),

c = Konzentration in Mol pro Liter ($299 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter).

§ 5. Zerlegung der Absorptionskurven.

Wir wollen jetzt die in § 3 skizzierte Zerlegung der gefundenen Absorptionskurven durchführen und dies noch sehr kurz am Beispiel der Kurve 22 erläutern. Kurve 22 zeigt bei 405 mμ: $K = 0{\cdot}137$. Kurve 1 (Bezugskurve des α-Anteils) zeigt bei 405 mμ: $K = 0{\cdot}028$ und bei 313 mμ: $K = 0{\cdot}020$. Somit ist in erster Näherung der K-Wert bei 313 mμ des α-Anteils bei Kurve 22:

$$K = \frac{0{\cdot}020}{0{\cdot}028} \cdot 0{\cdot}137 = 0{\cdot}098.$$

Der gemessene K-Wert $(K_\alpha + K_\beta)$ der Kurve 22 bei 313 mμ ist 0·892, somit wird für den β-Anteil gefunden: $K = 0{\cdot}794$. Der ganze β-Anteil der Kurve 22 wird nun erhalten, indem die ε-Werte der reinen Paranitrophenolkurve von § 4 (die bei 313 mμ: $\varepsilon = 9{\cdot}95 \cdot 10^3$ zeigt) mit $\frac{0{\cdot}794}{9{\cdot}95} \cdot 10^{-3}$ multipliziert werden. Diese ganze K_β-Kurve wird dann von der gemessenen Kurve abgezogen, wodurch in zweiter Näherung die K_α-Kurve erhalten wird. Das Resultat ist in Fig. 6 aufgetragen.

Indem diese Zerlegungsmethode auf die ganze Kurvenschar angewandt wird, so ergibt sich für die α-Anteile die in Fig. 7 wiedergegebene Schar. In Fig. 8 ist dann wieder der Verlauf der maximalen K_α-

und K_β-Werte als Funktion der Zeit aufgetragen. Wie in Fig. 4 beziehen sich die mit A_1, A_2, B_1 und B_2 bezeichneten Punkte auf die

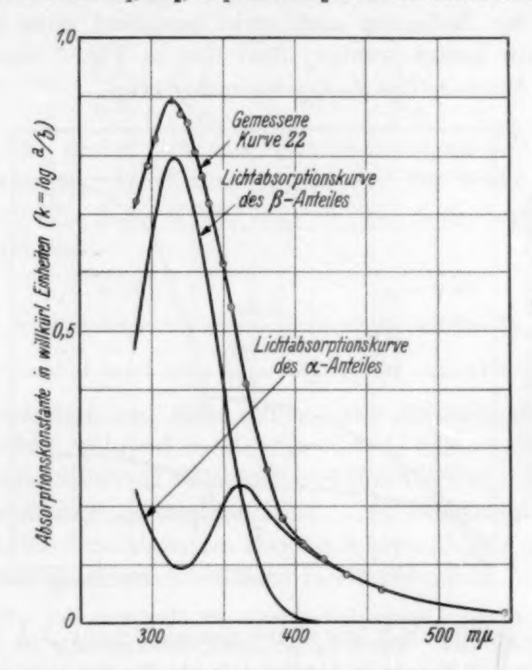


Fig. 6. Zerlegung einer gemessenen Absorptionskurve in den von den elektrostatisch adsorbierten Molekülen (α-Anteil) und in den von den van der Waalsschen Kräften adsorbierten Molekülen (β-Anteil) herrührenden Teil.

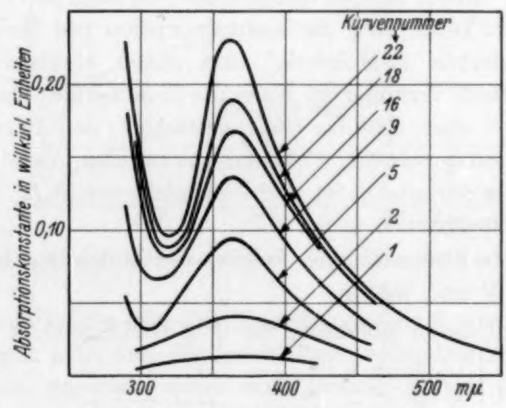


Fig. 7. Kurvenschar der α-Anteile.

Gleichgewichtszustände *I* und *II*. Der Umstand, dass die α-Kurve in Fig. 8 noch einen Wendepunkt zeigt, deutet darauf hin, dass die Genauigkeit der Zerlegung noch nicht genügend gross gewesen ist. Übrigens kann gesagt werden, dass das in Fig. 7 wiedergegebene Resultat die Methode der Zerlegung rechtfertigt.

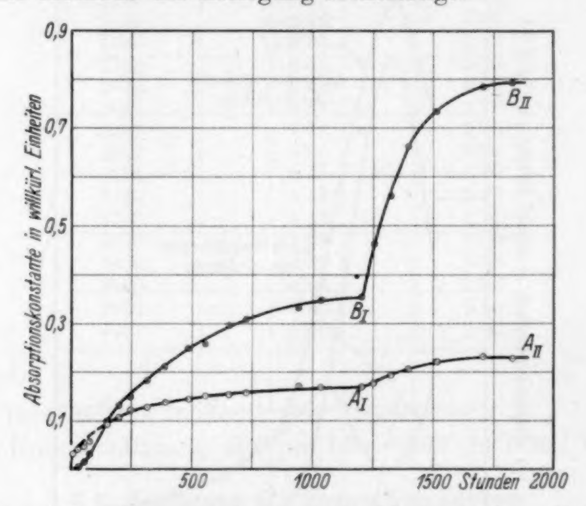


Fig. 8. Kurve $A_I A_{II}$: Absorptionskonstante im Maximum der α-Kurven in Abhängigkeit von der Zeit. Kurve $B_I B_{II}$: Absorptionskonstante im Maximum der β-Kurven in Abhängigkeit von der Zeit.

§ 6. Die Mengen der α- und β-Moleküle.

Es fragt sich jetzt, welche Mengen Paranitrophenol den optischen Effekten der α- und β-Anteile entsprechen, da man ja von vornherein nicht annehmen kann, dass die Lichtabsorption pro Molekül der optisch unveränderten (β-Moleküle) und durch elektrostatische Beeinflussung optisch veränderten Moleküle (α-Moleküle) denselben Wert hat. Wir wissen aber, dass im Gleichgewicht *I*, den Punkten A_1 und B_1 der Fig. 8 entsprechend, 57 % der maximalen Anzahl der adsorbierten Moleküle vorhanden ist und im Gleichgewicht *II*, den Punkten A_2 und B_2 entsprechend, 95 %.

Nennen wir die maximale Anzahl der Moleküle, die adsorbiert werden kann, N und weiter:

$\alpha_1 N$ die Anzahl der α-Moleküle, die dem Gleichgewicht *I* entspricht,
$\alpha_2 N$ „ „ „ α- „ „ „ „ *II* „
$\beta_1 N$ „ „ „ β- „ „ „ „ *I* „
$\beta_2 N$ „ „ „ β- „ „ „ „ *II* „

so haben wir folgende Gleichungen:

$$\alpha_1 N + \beta_1 N = 0{\cdot}57\ N$$
$$\alpha_2 N + \beta_2 N = 0{\cdot}95\ N$$
$$\frac{\alpha_1 N}{\alpha_2 N} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}, \qquad \frac{\beta_1 N}{\beta_2 N} = \frac{K_{B_1}}{K_{B_2}},$$

wo K_{A_1}, K_{A_2}, K_{B_1} und K_{B_2} die Absorptionskonstanten sind, die in Fig. 8 zu den Punkten A_1, A_2, B_1 und B_2 gehören. Die Werte sind: $K_{A_1} = 0{\cdot}167$, $K_{A_2} = 0{\cdot}227$, $K_{B_1} = 0{\cdot}355$, $K_{B_2} = 0{\cdot}794$. Aus diesen vier Gleichungen ergibt sich:

$$\alpha_1 = 0{\cdot}36 \qquad \alpha_2 = 0{\cdot}49$$
$$\text{und}$$
$$\beta_1 = 0{\cdot}21 \qquad \beta_2 = 0{\cdot}46.$$

Im Gleichgewicht *I* sind also $\frac{0{\cdot}21}{0{\cdot}57} = 37\,\%$ der adsorbierten Moleküle optisch unverändert und 63 % durch elektrostatische Beeinflussung optisch verändert, während im Gleichgewicht *II* nahezu gleiche Mengen von optisch unveränderten Molekülen und Molekülen mit verschobenem Absorptionsspektrum vorhanden sind. Die elektrostatisch beeinflussten Moleküle absorbieren im Maximum etwa $3^1/_2$ bis 4mal weniger als reine Paranitrophenolmoleküle in ihrem Maximum.

§ 7. Identifizierung der α- und β-Moleküle.

In Fig. 9 sind nun die Mengen der α- und β-Moleküle, die adsorbiert werden, als Funktion der Zeit aufgetragen. Man sieht, dass im

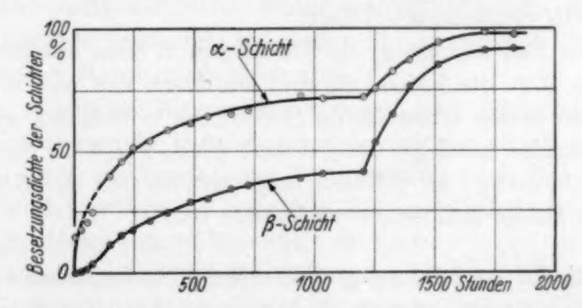


Fig. 9. Die Besetzungsdichte der α- bzw. β-Moleküle als Funktion der Zeit.

Anfang viel α-Moleküle adsorbiert werden und noch wenig β-Moleküle; weiter bekommt man den Eindruck, dass β-Moleküle erst adsorbiert werden können, nachdem schon eine gewisse Menge α-Moleküle adsorbiert ist.

Nach den Resultaten der vorangehenden Abhandlung müssen wir erwarten, dass von allen Paranitrophenolmolekülen, die an der CaF_2-Oberfläche direkt adsorbiert werden, die OH-Gruppen mittelst ihren Dipolen elektrostatisch durch die Fluorionen der Schicht gebunden werden. Von allen derartig gebundenen Molekülen müssen wir dann aber auch erwarten, dass die Absorptionsbande sich nach Rot verschoben hat. Es wird ja bei dieser gerichteten Bindung der OH-Gruppe die Wirkung des H^+-Ions dieser Gruppe durch die Fluorionen herabgesetzt. Eine völlige Entfernung des H^+-Ions bewirkt eine starke Rotverschiebung; die Absorptionsbande des Paranitrophenolations liegt ja bei etwa 400 mμ[1]). In unserem Falle wird die Wirkung des H^+-Ions anscheinend nicht ganz auf Null reduziert, sondern stark abgeschwächt; die Absorptionsbande liegt bei etwa 365 mμ. Wir identifizieren hiermit die optisch gefundenen α-Moleküle mit Molekülen, die durch elektrostatische Adsorption der OH-Gruppe direkt an der Oberfläche adsorbiert sind. Diese Moleküle legen sich weiter mit ihren Benzolringen der Oberfläche parallel, da diese Benzolringe durch VAN DER WAALSsche Adsorption ebenfalls stark adsorbiert werden.

Die β-Moleküle sind optisch unveränderte adsorbierte Moleküle; bei dieser Adsorption wird also die OH-Gruppe des Paranitrophenols nicht beansprucht. Nach den Erfahrungen der vorangehenden Abhandlung aber können diese Moleküle also nicht direkt an der Oberfläche adsorbiert sein. Die Oberfläche hat die Fluorionen an der Aussenseite[2]); von allen direkt adsorbierten Paranitrophenolmolekülen werden die OH-Gruppen adsorbiert.

Es bleibt also nur übrig, die Adsorption in einer zweiten Schicht anzunehmen, d. h. die β-Moleküle sind nur durch VAN DER WAALSsche Kräfte an der ersten adsorbierten Schicht der α-Moleküle adsorbiert. Der Charakter des Anstieges des β-Anteils (siehe Fig. 9) ist damit völlig in Übereinstimmung; der β-Anteil fängt erst an sich zu bilden, wenn eine gewisse Menge α-Moleküle vorhanden ist.

Die optische Beeinflussung aller α-Moleküle ist nahezu dieselbe; man kann sich fragen, weshalb die ungleiche Aktivität der verschiedenen Oberflächenstellen sich nicht äussert. Da es sich hier um eine Dipolbindung handelt, haben Vertiefungen in der Oberfläche fast keinen Einfluss auf die Stärke der Bindung, während auch an Spitzen

[1]) J. EISENBRAND und H. VON HALBAN, loc. cit. [2]) J. H. DE BOER, Z. physikal. Ch. (B) 15, 281. 1932.

keine grössere Bindungsstärke herrschen wird, da der Dipol dabei nicht den günstigsten Stand einnehmen kann, weil der Benzolring der Oberfläche parallell liegen muss. Ein kleiner Unterschied in Bindungsstärke scheint dennoch vorzuliegen, indem das Minimum in der α-Kurvenschar sich mit zunehmender Besetzungsdichte etwas verschiebt (Fig. 7). Ob auch die kleine Verschiebung des Maximums in dieser Schar reell ist, ist bei der gebrauchten Zerlegungsmethode nicht ganz sicher.

Das oben entwickelte Bild, dass also die Paranitrophenolmoleküle mittelst Dipoladsorption der OH-Gruppen und VAN DER WAALSschen Adsorption der Benzolringe eine erste Molekülschicht (die α-Moleküle) bilden und dass an dieser Schicht sich eine zweite (β-Moleküle) anlagert, lässt die früher gefundene grosse Besetzungsdichte, die schon bei niedrigen relativen Drucken vorhanden ist, verstehen[1]). Die α-Moleküle werden ja viel stärker gebunden als die β-Moleküle; der früher bestimmte Isothermteil bezieht sich hauptsächlich auf die zweite Schicht.

Das Bild ähnelt gewissermassen demjenigen, das WHIPP bei der Beschreibung seiner Isothermen der Jodadsorption an Kaliumjodidkriställchen gebraucht[2]).

Zusammenfassung.

1. Während des Aufbaues einer an einer CaF_2-Oberfläche adsorbierten Schicht von Paranitrophenolmolekülen werden die Absorptionsspektren aufgenommen. Dabei werden ebenfalls zwei Gleichgewichtszustände bestimmt, bei denen 57% bzw. 95% der maximal adsorbierbaren Menge vorhanden sind.

2. Die erhaltenen Kurven lassen sich in zwei Teilkurven zerlegen; der eine Teil entspricht Paranitrophenolmolekülen, deren Absorptionsspektrum durch elektrostatische Beeinflussung nach Rot verschoben ist (α-Moleküle), während der andere Teil von optisch unveränderten adsorbierten Molekülen (β-Moleküle) stammt.

3. Bei anfangender Adsorption werden zuerst α-Moleküle, später auch β-Moleküle adsorbiert. β-Moleküle werden erst adsorbiert, nachdem schon eine gewisse Menge von α-Molekülen anwesend ist. In den letzten Stufen der Adsorption werden hauptsächlich nur noch β-Moleküle adsorbiert.

---

[1]) J. H. DE BOER, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 161. 1932. [2]) B. WHIPP, Pr. Roy. Soc. (A) **141**, 217. 1933.

4. Bei vollbesetzter Adsorptionsschicht sind ebensoviele α- wie β-Moleküle vorhanden.

5. Das Lichtabsorptionsspektrum der α-Moleküle hat bei 370 bis 360 mμ ein Maximum, dann folgt bei 320 bis 300 mμ ein Minimum, bei noch kürzeren Wellenlängen steigt die Absorption wieder.

6. Die β-Moleküle zeigen die Lichtabsorption von optisch unveränderten Paranitrophenolmolekülen und haben bei 400 mμ praktisch noch keine Absorption, bei 316 mμ liegt ein Maximum und bei 253 mμ ein Minimum.

7. Die β-Moleküle absorbieren im Maximum $3^1/_2$- bis 4mal so stark wie die α-Moleküle.

8. Die α-Moleküle sind Moleküle, die mit ihren OH-Dipolen an den Fluorionen der CaF_2-Oberfläche adsorbiert werden, wobei zu gleicher Zeit die Benzolringe der Oberfläche parallel gelegt werden.

9. Das elektrostatische Feld des Fluorions setzt die Wirkung des H^+-Ions der OH-Gruppe herab und bewirkt dadurch eine Rotverschiebung des Absorptionsspektrums von 316 mμ nach 370 mμ.

10. Die β-Moleküle sind Moleküle, die durch van der Waalssche Adsorptionskräfte an der ersten Schicht der α-Moleküle adsorbiert werden und eine zweite Schicht bilden.

Für seine Hilfe bei der Durchführung der Absorptionsmessungen danken wir Herrn F. L. Stumpers verbindlichst.

Der Dipolinduktionseffekt in Molekülverbindungen.
(Dipolmomentmessungen in geschmolzenem Naphthalin.)

Von

G. Briegleb und J. Kambeitz.

(Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 1. 34.)

Auf Grund früherer Arbeiten über Dissoziationswärmen von Molekülverbindungen ergab sich, dass die Nebenvalenzkräfte in zahlreichen Molekülverbindungen organischer Nitrokörper mit polarisierbaren Kohlenwasserstoffen auf einem Induktionseffekt beruhen. Im folgenden wurde an Hand von Dipolmomentmessungen versucht, das von den Nitrogruppen im polarisierbaren Kohlenwasserstoff induzierte Moment direkt nachzuweisen.

In früheren Arbeiten wurden allgemeine Gesichtspunkte angegeben über die möglichen, bei Molekülverbindungsbildung auftretenden Bindungsarten[1]). Was speziell den Induktionseffekt anbelangt, so haben wir es uns zur Aufgabe einer Reihe von Arbeiten gemacht, die Existenz eines solchen bei Molekülverbindungsbildung nachzuweisen. Es ergab sich bereits an Hand von Dissoziationswärmemessungen, dass die Nebenvalenzbindung zahlreicher Molekülverbindungen der organischen Nitrokörper physikalisch als Induktionseffekt gedeutet werden kann[2]). Besonders instruktiv geht dies auch aus einer demnächst erscheinenden Arbeit hervor: Über die Dissoziationswärmen der Molekülverbindungen der Polyene mit Trinitrobenzol. Die Nebenvalenzbindung z. B. in den Molekülverbindungen Dinitrobenzol— bzw. Trinitrobenzol—Naphthalin hat man sich so vorzustellen, dass jede Nitrogruppe für sich in den $C-C$- bzw. CH-Bindungen des Naphthalinkernes Dipolmomente induziert von je nach der Entfernung von der induzierenden NO_2-Gruppe wechselnden Grösse.

Ein direkter experimenteller Nachweis der bei Molekülverbindungsbildung im unpolaren Molekül induzierten Momente — etwa durch Momentmessungen — wird dadurch sehr erschwert, dass die im polarisierbaren Kohlenwasserstoff induzierten Momente teilweise entgegen-

---

[1]) G. Briegleb, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 249. 1932 und (B) **23**, 105. 1933.
[2]) G. Briegleb und Th. Schachowskoy, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 255. 1932.

gesetzt gerichtet sind, so dass das insgesamt nach aussen wirksame resultierende induzierte Moment μ_{ind} praktisch Null oder nur sehr klein wird. Nimmt man — wie aus energetischen Erwägungen plausibel erscheint — eine Parallelorientierung des induzierenden und des polarisierbaren Moleküls an (Fig. 1), so wird das resultierende induzierte Moment um so kleiner sein, je symmetrischer die gegenseitige Konstellation der polaren Gruppen im induzierenden Dipolmolekül ist. Das von den symmetrischen Molekülen *p*-Dinitro- und *s*-Trinitrobenzol im Naphthalin induzierte, resultierende Moment μ_{ind} wird daher so klein sein, dass es sich dem experimentellen Nachweis entzieht, im Gegensatz zu dem von *m*-Dinitrobenzol und vor allem von Mononitrobenzol im Naphthalinkern induzierten, resultierenden Moment; und zwar muss $\mu_{ind\, C_6H_5NO_2} > \mu_{ind\, m\text{-}C_6H_5(NO_2)_2}$ sein. Das resultierende induzierte und das induzierende Moment sind einander entgegengesetzt gerichtet.

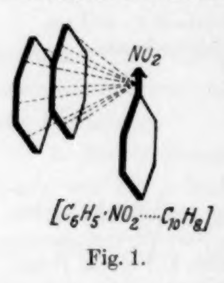


Fig. 1.

Um das induzierte Moment nachzuweisen, könnte man etwa so vorgehen, dass man direkt das Dipolmoment z. B. der Molekülverbindung *m*-Dinitrobenzol—Naphthalin in einem indifferenten Lösungsmittel (Heptan) misst. Jedoch sind in den — infolge der Schwerlöslichkeit der Molekülverbindung — sehr verdünnten Lösungen die Molekülverbindungen praktisch vollständig in ihre Komponenten zerfallen. Wir haben daher den Weg eingeschlagen, die Nitrokörper in geschmolzenem Naphthalin direkt aufzulösen. Die Molekülverbindungsbildung beim Auflösen gibt sich in einer deutlichen Gelbfärbung kund. Der Überschuss der Naphthalinkomponente wirkt einem Zerfall der Molekülverbindung weitgehend entgegen. Man misst daher in Naphthalinlösungen nicht das Moment der Nitrokörper, sondern das kleinere Moment der Molekülverbindung des Nitrokörpers mit Naphthalin.

In den Tabellen 1 bis 4 sind die bei 85° gemessenen Dichten $d_{1,2}$ und Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_{1,2}$ der Lösungen von *s*-Trinitrobenzol, *m*-Dinitrobenzol, Nitrobenzol und Chlorbenzol in Naphthalin als Lösungsmittel zusammengestellt mit den aus $\varepsilon_{1,2}$ und $d_{1,2}$ berechneten Molarpolarisationen $P_{1,2}$ und P_1 der Lösungen und des gelösten Stoffes[1]). In Tabelle 5 sind die aus den auf den unendlich verdünnten

[1]) Die Konzentrationen sind in Molenbrüchen angegeben.

Zustand extrapolierten P_1-Werten berechneten Orientierungspolarisationen P_0 und die daraus berechneten Dipolmomente zusammen mit den in Benzol gemessenen Momenten zusammengestellt. Die eingeklammerten Werte sind die Molarrefraktionen R_D für die D-Linie. Da es hier nur auf einen Vergleich der in Benzol und Naphthalin gemessenen Dipolmomente ankommt, sind die Ultrarotanteile nicht berücksichtigt worden. P_0 wurde gleich $P_{1\infty} - R_{1D}$ gesetzt.

Tabelle 1. Trinitrobenzol in Naphthalin bei 85°.

c	$\varepsilon_{1,2}$	$d_{1,2}$	$P_{1,2}$	P_1
0·05898	2·560	1·0150	44·85	50·20
0·04010	2·531	1·0023	44·74	50·39
0·02302	2·547$_8$	0·9911	44·65	50·41

Tabelle 2. Nitrobenzol in Naphthalin.

0·07085	3·456$_5$	0·9849	58·35	240·4
0·05862	3·290	0·9833	56·26	245·7
0·04606	3·128$_8$	0·9815	54·03	252·2
0·03534	2·985	0·9800	51·94	255·9
0·02334	2·832	0·9783	49·57	262·9

Tabelle 3. m-Dinitrobenzol in Naphthalin bei 85°.

0·08085	3·529	1·0072	59·60	231·6
0·06828	3·373	1·0022	57·61	236·6
0·04846	3·137	0·9946	54·35	248·4
0·03511	2·979	0·9890	52·00	259·0
0·02190	2·808	0·9840	49·25	262·8
0·01385	2·709	0·9808	47·57	268·4

Tabelle 4. Chlorbenzol in Naphthalin bei 85°.

0·17673	2·854$_5$	0·9845	48·60	67·84
0·14906	2·800	0·9830	47·95	67·83
0·11492	2·740$_5$	0·9810	47·23	68·48
0·07674	2·672	0·9791	46·36	69·08
0·04542	2·618	0·9774	45·64	70·23

Tabelle 5.

	$P_{0\ \text{Naphthalin}}^{85°}$	$\mu_{\text{Naphthalin}} \cdot 10^{18}$	$\mu_{\text{Benzol}} \cdot 10^{18}$
S-Trinitrobenzol . .	10·5$_5$ (45)	0·56	0·54[1])
m-Dinitrobenzol . .	239 (39)	3·70	3·78[2])
Nitrobenzol	240·5 (32)	3·73$_5$	3·95[3])
Chlorbenzol	39·7 (31)	1·51$_8$	1·54[3])

1) Nach eigenen Messungen. 2) L. Tiganik, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 425. 1931. 3) H. Müller, Physikal. Z. **34**, 689. 1933.

Die Messungen wurden nach dem üblichen Schwebeverfahren ausgeführt (vgl. K. L. Wolf)[1]). Der Kondensator war ähnlich dem von K. L. Wolf benutzten, jedoch hatte er einen seitlichen, knieförmigen Ansatz (Fig. 2), der mit einem kleinen, mit Naphthalinlösungen gefüllten Gläschen in der in Fig. 2 gezeichneten Weise verbunden war und zusammen mit dem Gläschen vollständig in das 85° Bad tauchte. Nach Messen der Leerkapazität des Kondensators, wurden die Naphthalinlösungen vorsichtig in den Kondensator hineingedrückt. Die Zuführungskapazität des Kondensators wurde bei 20° unter Zugrundelegung eines Wertes von 2·282 für die Dielektrizitätskonstante des Benzols gemessen. Die Molarpolarisation für Naphthalin ergab sich bei 85° zu $44{\cdot}4_7$.

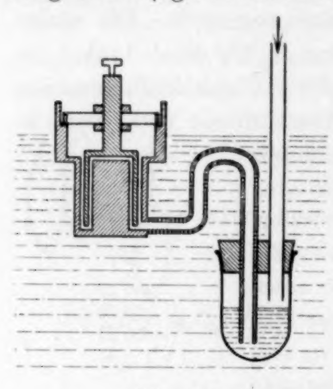


Fig. 2.

Reinigung der Substanzen.

1. Nitrobenzol. Das Mercksche Präparat „von bestimmten Brechungsexponenten" wurde nach dem Waschen mit verdünnter KOH und Sodalösung zweimal mit Wasserdampf und nach Trocknen über $CaCl_2$ zweimal über K_2CO_3 im Vakuum destilliert.

2. *m*-Dinitrobenzol. Nach zweimaligem Kochen in alkoholischer Lösung mit Tierkohle wurde es wiederholt aus reinem Alkohol und danach aus einem Wasser—Alkoholgemisch (1:1) umkristallisiert.

3. *s*-Trinitrobenzol. Gereinigt durch wiederholtes Umkristallisieren aus kochendem Wasser.

4. Chlorbenzol. Das reinst von Merck bezogene Präparat wurde über K_2CO_3 wiederholt im Vakuum sorgfältig destilliert.

5. Benzol. Das Mercksche Benzol „reinst pro Anal." wurde über Natrium getrocknet und destilliert.

6. Naphthalin. Nachdem sich ergab, dass das Mercksche reinste Präparat „von bestimmter Verbrennungswärme" nach einer sorgfältigen Reinigung durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol und anschliessender Sublimation keine Änderung in der Dielektrizitätskonstanten aufwies, wurde das Mercksche Naphthalin „von bestimmter Verbrennungswärme" direkt verwandt.

Die Dipolmomente aller in Tabelle 5 aufgeführten Moleküle zeigen gegenüber den in Benzol gemessenen Dipolmomenten eine Verkleinerung, die cet. par. prozentual bei Nitrobenzol am grössten und bei

[1]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929 und K. L. Wolf und J. W. Gross Z. physikal. Ch. **14**, 305. 1931.

s-Trinitobenzol am kleinsten ist. Chlorbenzol, das keine Molekülverbindungen mit Naphthalin gibt, zeigt gegenüber seinen Benzollösungen nur eine sehr geringe Verkleinerung des Dipolmoments.

Man kann unter Zugrundelegung etwa des in Fig. 1 gezeichneten Modells die Grösse des resultierenden induzierten Momentes berechnen und mit dem Experiment vergleichen[1])[2]). Solche Rechnungen ergeben für Nitrobenzol—Naphthalin unter alleiniger Berücksichtigung der in den $C—C$-Bindungen induzierten Momente ($a_{C \cdot C} = 1{\cdot}06 \cdot 10^{-24}$), dass das resultierende induzierte Moment etwa 10% bis 20% des im Gaszustand bzw. in Hexan gemessenen Dipolmomentes von Nitrobenzol beträgt, je nachdem man den Abstand der Moleküle zu 4 oder 3 Å wählt. Die Messergebnisse würden bei Zugrundelegung eines Abstandes von 4 Å mit den Rechnungen gut im Einklang stehen ($\mu_{C_6H_5 \cdot NO_2 \text{ in Hexan}} = 4{\cdot}05 \cdot 10^{-18}$)[3]). Nach den Erfahrungen über die Grösse der Wirkungssphären des C-Atoms und der NO_2-Gruppe (näheres vergleiche in der in Anm. 1 angekündigten Arbeit) wäre andererseits ein Abstand näher bei 3 Å wahrscheinlicher, so dass ein Effekt $\mu_{\text{Gas}} - \mu_{\text{in Naphthalin}} > 10\%$ zu erwarten wäre. Die Abweichung der experimentell gefundenen Differenz $\mu_{\text{Gas}} - \mu_{\text{in Naphthalin}}$ gegenüber dem theoretisch zu erwartenden Effekt $> 10\%$ ist jedoch in Anbetracht des nur angenäherten Charakters der Rechnung nicht von prinzipieller Bedeutung.

Die Deutung der beobachteten Momentverkleinerung als Induktionseffekt ist analog der Vorstellung über die bei homologen Nitrobenzolen beobachteten Abweichungen von der Regel der Vektoradditivität der Gruppenmomente[4]).

Da es in unserem Falle zur Bildung wohldefinierter Molekülverbindungen zwischen den gelösten und den Lösungsmittelmolekülen

---

[1]) Näheres vergleiche auch in einer demnächst erscheinenden Arbeit, in der die Dissoziationswärmen der Molekülverbindungen theoretisch berechnet werden.

[2]) Das induzierte Moment ist: $\mu_{\text{ind}} = a \cdot \mathfrak{E}$

$$\mathfrak{E}x = \frac{\mu}{r^3}(3\cos^2\vartheta - 1)$$

$$\mathfrak{E}y = \frac{3\mu}{r^3}\sin\vartheta\cos\vartheta.$$

$\mathfrak{E}$ ist eigentlich noch von dem Feld aller übrigen in den benachbarten Bindungen vom NO_2 induzierten Dipole überlagert. Jedoch ist dieser Beitrag zu vernachlässigen.

[3]) H. MÜLLER, loc. cit. [4]) K. HÖJENDAHL, Physikal. Z. **30**, 391. 1929. H. M. SMALLWOOD und K. F. HERZFELD, J. Am. chem. Soc. **52**, 1919. 1930.

kommt, so müssen bei einer theoretischen Erklärung der beim Lösen in Naphthalin beobachteten Momentverkleinerung prinzipiell andere Vorstellungen zugrunde gelegt werden als in den Fällen, bei denen das gelöste Molekül eine mehr physikalische, statistisch gleichmässige Wirkung auf die es umgebenden Lösungsmittelmoleküle ausübt. Diese generell beobachtete Abhängigkeit des Dipolmomentes vom Lösungsmittel kann ebenfalls auf eine Induktionswirkung des Dipolmoleküls auf die dipollosen, aber polarisierbaren Lösungsmittelmoleküle zurückgeführt werden[1]). Falls die Lösungsmittelmoleküle anisotrop polarisierbar sind, erfahren sie durch das Feld der gelösten Dipolmoleküle eine statistisch mittlere Orientierung und eine Induktion. Die im Lösungsmittel induzierten Momente überlagern sich dem induzierenden Moment[2]).

Nach einer kürzlich erschienenen Arbeit von MÜLLER[3]) vertritt dieser im Gegensatz zu WEIGLE die Auffassung, dass bei dem Einfluss des Lösungsmittels auf die Grösse des Dipolmoments eines gelösten Moleküls nicht der Induktionseffekt, sondern ein Sättigungseffekt die ausschlaggebende Rolle spielt, demzufolge die Lösungsmittelmoleküle durch das elektrische Feld der gelösten Dipolmoleküle derart deformiert werden, dass die Polarisation des Lösungsmittels verkleinert wird. Diese Unstimmigkeit der beiden Auffassungen von WEIGLE und MÜLLER bei der Deutung des generellen Lösungsmitteleinflusses bei Dipolmessungen nach der Methode der verdünnten Lösungen, berührt jedoch nicht die von uns oben gegebene Erklärung des Effektes der Momentverkleinerung beim Auflösen von Nitrokörpern in Naphthalin, da — wie MÜLLER ebenfalls ausdrücklich betont — die Fälle, bei denen das gelöste Molekül mit den Lösungsmittelmolekülen nachweisbar eine Verbindung eingeht, prinzipiell von dem von MÜLLER und WEIGLE behandelten, allgemeinen Lösungsmitteleinfluss zu trennen sind.

---

1) J. WEIGLE, Helv. chim. Acta **6**, 68. 1933. 2) Eine solche Rückwirkung der in Lösungsmittelmolekülen induzierten Momente auf das gelöste Molekül, tritt viel empfindlicher und augenscheinlicher bei Messungen der elektrischen Doppelbrechung gelöster Moleküle zutage; und zwar werden in diesem Falle vom Felde der Lichtwelle nicht nur im gelösten, sondern auch in den Lösungsmittelmolekülen Momente induziert, die auf das gelöste Molekül rückwirken, was eine weitgehende Änderung der sogenannten „molaren KERR-Konstanten" des gelösten Moleküls gegenüber dem Gaszustand zur Folge hat. Dieser für die Theorie des flüssigen Zustandes wichtige Effekt wurde zuerst von dem einen von uns aufgefunden und in der oben angegebenen Weise gedeutet; später wurde er von H. A. STUART bestätigt. G. BRIEGLEB, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 97. 1931 und **16**, 249. 1931. H. A. STUART, Z. Physik **83**, 444 und 461. 1933. 3) H. MÜLLER, Physikal. Z. **34**, 689. 1933.

Die Kinetik der photochemischen Ammoniakzersetzung.

(Das Auftreten eines Zwischenproduktes NH_4.)

Von

L. Farkas (Cambridge) und **P. Harteck** (Berlin, zur Zeit in Cambridge)[1].

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 12. 33.)

Mit Hilfe der Reaktion $H + H_2^{\text{para}} \rightleftarrows H + H_2^{\text{ortho}}$ wurden die $[H]$-Konzentrationen bestimmt, welche beim Belichten eines $NH_3 - H_2$-Gemisches auftreten. Hieraus wird auf die Kinetik der NH_3-Zersetzung geschlossen. Die H-Atome bilden mit NH_3 ein kinetisches Gleichgewicht $NH_3 + H \leftrightarrows NH_4$ und die Quantenausbeute von $^1/_4$ kommt durch die Alternativreaktion $NH_4 + NH_2 = 2\,NH_3$ bzw. $= NH_3 + NH + H_2$ zustande, wobei die erste dreimal so häufig ist wie die zweite.

Die photochemische Ammoniakzersetzung ist in letzter Zeit von E. O. Wiig und G. B. Kistiakowsky[2]) untersucht worden. Während diese Autoren die Quantenausbeute der Zersetzung in Übereinstimmung mit älteren Untersuchungen von E. Warburg[3]) druckunabhängig zu 0·25 gefunden haben, konnte die Kinetik der Zersetzung nicht befriedigend aufgeklärt werden. Der Primärprozess der photochemischen NH_3-Zersetzung ist nach Wiig und Kistiakowsky:

$$NH_3 + h\nu \rightarrow NH_2 + H, \tag{1}$$

wie es schon K. F. Bonhoeffer und L. Farkas[4]) bei der Deutung des NH_3-Absorptionsspektrums vermutet haben und später durch verschiedene, durch Sensibilisierung mit NH_3 eingeleitete Reaktionen wahrscheinlich gemacht worden ist[5]).

In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht, die Kinetik der Folgereaktionen von (1) dadurch aufzuklären, dass wir die stationäre H-Atomkonzentration $[H]$, welche beim Belichten von NH_3 unter

---

[1]) Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1932 im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Dahlem, ausgeführt. [2]) E. O. Wiig und G. B. Kistiakowsky, J. Am. chem. Soc. **54**, 1806. 1932. [3]) E. Warburg, Ber. Berl. Akad. **1911**, 746 und **1912**, 216. [4]) K. F. Bonhoeffer und L. Farkas, Z. physikal. Ch. **134**, 337. 1928. [5]) L. Farkas, F. Haber und P. Harteck, Naturw. 18, 433. 1930. Z. Elektrochem. **36**, 711. 1930. H. S. Taylor und Emeléus, J. Am. chem. Soc. **53**, 562. 1931.

verschiedenen Bedingungen sich einstellt, bestimmt haben. Dazu haben wir die Reaktion

$$H + pH_2 \rightleftarrows oH_2 + H \qquad (2)$$

verwendet[1]), aus der, indem man die Umwandlung von pH_2 in norm. H_2 unter Einwirkung der H-Atome zeitlich verfolgt, die stationäre $[H]$ sich ermitteln lässt. Diese Methode lässt sich in unserem Fall anwenden, denn eine Zumischung von pH_2 beeinflusst die Quantenausbeute der NH_3-Zersetzung nicht[2]).

Wir haben die stationäre $[H]$ in NH_3-pH_2-Gemischen bestimmt:

1. in Abhängigkeit von der Temperatur,
2. " " vom Gesamtdruck,
3. " " von der Lichtintensität,
4. " " von der Zeit,
5. " " vom Ammoniakdruck,
6. " " von der Grösse der Oberfläche des Reaktionsgefässes.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Das Reaktionsgefäss aus Quarz hatte ein Volumen von 100 cm³ und besass ein plangeschliffenes Fenster von 20 cm² Oberfläche. Der Druck

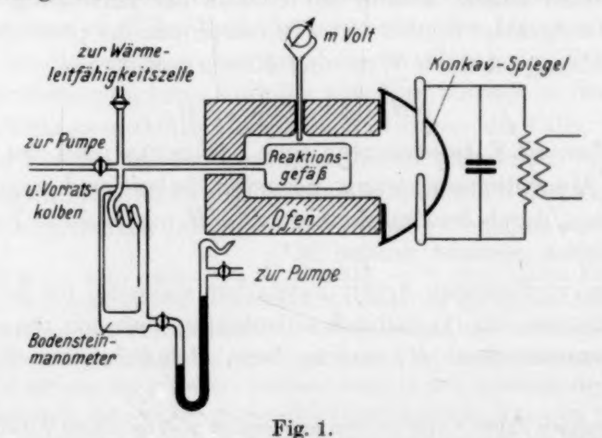


Fig. 1.

---

1) K. H. Geib und P. Harteck, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 813. 1931 und A. Farkas, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 419. 1930. 2) H-Atomkonzentrationsbestimmungen bei der Zersetzung von NH_3 wurden schon in der zitierten Arbeit von Geib und Harteck gemacht. Betont wurde in dieser Arbeit insbesondere die Niedrigkeit der $[H]$ im Vergleich zu anderen photochemischen Reaktionen.

im Reaktionsgefäss wurde an einem BODENSTEIN-Quarz-Spiralmanometer gemessen. Als Lichtquelle diente ein kondensierter Zinkfunken, welcher im Brennpunkt eines vernickelten Konkavspiegels (Drehellipsoid) angebracht war. Das Reaktionsgefäss befand sich im anderen Brennpunkt, und wir erreichten auf diese Weise zwei- bis dreifache Lichtintensität, als ohne Metallspiegel. Der Wasserstoff war hochprozentiger Parawasserstoff, welcher in bekannter Weise durch Adsorption von H_2 an Kohle bei der Temperatur des flüssigen Wasser-

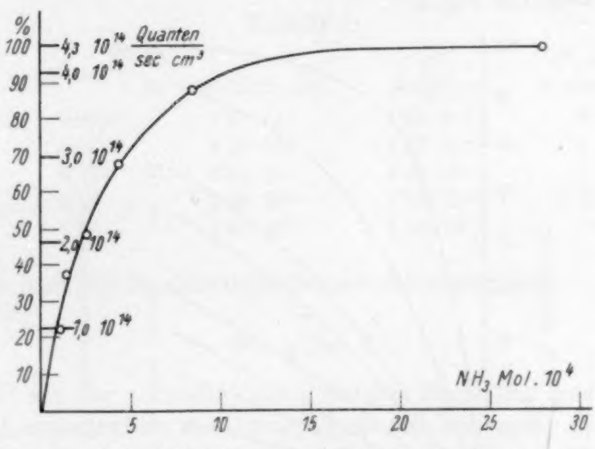


Fig. 2. Absorption der Zinkfunkenlinien (2000 bis 2200 Å) durch NH_3 in 6·5 cm Schichtdicke.

Ausgezogene Kurve: $I_{abs} = I_0 \, (1 - e^{-[NH_3]\alpha s})$, $\alpha = 157$ cm^{-1} Liter/Mol^{-1}.

stoffes hergestellt worden war. Er wurde in sorgfältig gereinigten Kolben von 5 Liter aufbewahrt, in welchen er sich monatelang ohne merkliche Umwandlung hielt. Das Ammoniak wurde einer Bombe entnommen und einige Male fraktioniert. Die für die Versuche benötigte Ammoniak-Parawasserstoffmischung wurde bei hohem NH_3-Partialdruck durch getrenntes Einfüllen von NH_3 und pH_2 in das Reaktionsgefäss hergestellt, bei niedrigen NH_3-Partialdrucken durch stufenweises Verdünnen von NH_3—pH_2-Gemischen mit pH_2. Die pH_2-Konzentration würde in einem Wärmeleitfähigkeitsgefäss meist bei 60 mm Druck gemessen. Die beim Belichten entstandene $[N_2]$ war immer so gering, dass sie bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung nicht störte. Leerversuche zeigten, dass ohne Belichten in Gegenwart von Ammoniak keine Parawasserstoffumwandlung vorhanden war. Die eingestrahlte

Lichtmenge wurde durch Eichversuche aus der zersetzten Ammoniakmenge ermittelt, wobei die Quantenausbeute der NH_3-Zersetzung mit 0·25 in Rechnung gesetzt wurde. Die Zahl der absorbierten Quanten und die Prozente der Absorption in unserer Schichtdicke von 6·5 cm in Abhängigkeit von der NH_3-Konzentration ist in Fig. 2 dargestellt. Unterhalb von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter NH_3 ($\sim$ 8·5 mm) ist die absorbierte Lichtmenge der NH_3-Konzentration proportional. Die räumliche Verteilung der Lichtabsorption bei verschiedenen NH_3-Konzentrationen zeigt die Fig. 3.

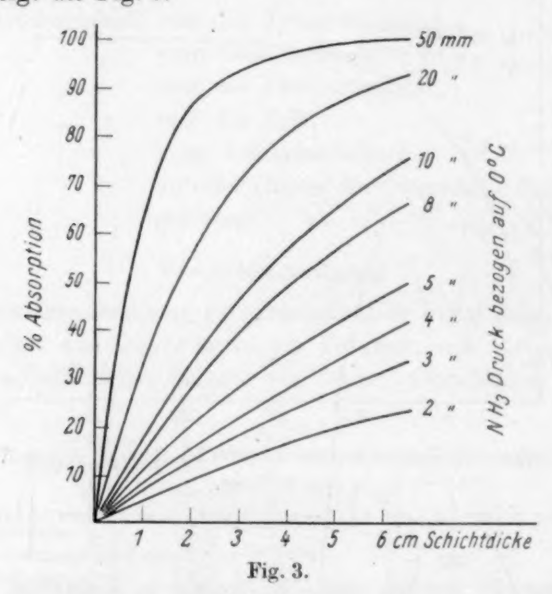


Fig. 3.

1. Die Abhängigkeit der [*H*] von der Temperatur.

Die stationäre [H] in Abhängigkeit von der Temperatur, die sich beim Belichten von NH_3-pH_2-Gemischen einstellt, wurde bei $3·5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter NH_3 und etwa 500 mm Totaldruck untersucht.

Die Umwandlung des pH_2 zu norm. H_2 vollzieht sich bei jeder Temperatur nach der Gleichung

$$u_t = u_0 e^{-k^* t}, \tag{3}$$

wobei u_t und u_0 die Überschusskonzentrationen an pH_2 zur Zeit t und t_0 bedeuten[1]). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k^* ist

$$k^* = k\,[H], \tag{4}$$

[1]) Geib und Harteck und A. Farkas, loc. cit.

wo die Temperaturabhängigkeit von k in dem von uns untersuchten Temperaturbereich durch

$$k = 2 \cdot 10^9 \sqrt{T}\, e^{-\frac{7000}{RT}} \text{ Liter/Mol} \cdot \text{sec} \qquad (5)$$

wiedergegeben ist.

Tabelle 1 enthält die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k^* und die daraus berechneten $[H]$ in Abhängigkeit von der Temperatur. (Die Konstanten sind Mittelwerte aus Versuchsreihen.)

Tabelle 1.

T in °C	k^* sec^{-1}	k Mol/Liter · sec	$[H]$ Mol/Liter	$[H]$ in mm Hg bezogen auf 0° C
19	0·0003	$1{\cdot}95 \cdot 10^{5}$	$1{\cdot}54 \cdot 10^{-9}$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$
100	0·011	$3{\cdot}08 \cdot 10^{6}$	$3{\cdot}57 \cdot 10^{-9}$	$6{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$
200	0·135	$2{\cdot}50 \cdot 10^{7}$	$5{\cdot}40 \cdot 10^{-9}$	$9{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$
300	0·49	$1{\cdot}03 \cdot 10^{8}$	$4{\cdot}75 \cdot 10^{-9}$	$8{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$
400	1·20	$2{\cdot}80 \cdot 10^{8}$	$4{\cdot}30 \cdot 10^{-9}$	$7{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$

Setzt man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$$k^* = \sqrt{T}\, e^{-\frac{Q}{RT}},$$

wobei $\sqrt{T}$ vor der e-Potenz dem Umstand Rechnung trägt, dass bei gleicher Konzentration der Stosspartner die Stosszahl mit $\sqrt{T}$ ansteigt, so erhält man für Q die folgenden Werte für die Aktivierungswärme:

19 bis 400° C	7700
100 „ 300° C	7600
200 „ 400° C	6400
100 „ 400° C	7300
Mittelwert:	7250

Diese Aktivierungswärme ist fast identisch mit der Aktivierungswärme der Reaktion (2), wie dies in der Gleichung (5) zum Ausdruck kommt.

Hieraus folgt, dass für die Kinetik der photochemischen NH_3-Zersetzung, dass diese in einem weiten Temperaturbereich nach dem nämlichen Mechanismus verläuft und dass die durch das Licht primär erzeugten H-Atome durch Reaktionen verbraucht werden, die keine nennenswerte Aktivierungswärme besitzen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die meisten Experimente bei erhöhter Temperatur gemacht, und zwar hauptsächlich aus dem

Grunde, weil man dann die $[H]$ mit der Parawasserstoffmethode bequemer messen kann, bei Zimmertemperatur sind zur Erzeugung grosser pH_2-Umsätze zu lange Belichtungszeiten erforderlich.

2. Die Abhängigkeit der $[H]$ vom Totaldruck.

Die Tabellen 2, 3, 4 und 5 enthalten die Versuchsergebnisse über die $[H]$-Bestimmungen, die bei verschiedenen pH_2-Drucken und Temperaturen ausgeführt sind.

Tabelle 2.

100° C. NH_3-Druck: 3·4 · 10⁻⁴ Mol/Liter

Belichtungszeit in Sekunden	Totaldruck	Rest an pH_2 % $\frac{u_t}{u_0}$	$k^* t$
20	650	78·4	0·244
20	505	77·8	0·250
20	260	81·6	0·205
20	200	83·4	0·182
20	198	81·6	0·205
			Mittel $k^* = 0·011$ sec⁻¹

Tabelle 3.

200° C. NH_3-Druck: 3·4 · 10⁻⁴ Mol/Liter

Belichtungszeit in Sekunden	Totaldruck	Rest pH_2 % $\frac{u_t}{u_0}$	$k^* t$
6	760	46	0·78
6	620	39	0·94
6	480	48	0·73
6	460	42	0·87
6	380	49	0·71
6	295	42	0·87
			Mittel $k^* = 0·135$ sec⁻¹

Tabelle 4.

300° C. NH_3-Druck: 3·4 · 10⁻⁴ Mol/Liter

Belichtungszeit in Sekunden	Totaldruck	Rest pH_2 % $\frac{u_t}{u_0}$	$k^* t$
2	689	40·0	0·92
2	679	37·5	0·98
2	582	37·0	0·99
2	475	36·5	1·01
2	387	38·5	0·95
2	324	36·5	1·01
2	318	39·5	0·93
2	288	34·5	1·06
2	200	40·0	0·92
			Mittel $k^* = 0·49$ sec⁻¹

Tabelle 5.

400° C. NH_3-Druck: $3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter

Belichtungszeit in Sekunden	Totaldruck	Rest pH_2 % $\frac{u_t}{u_0}$	$k^* t$
1	760	27	1·31
1	675	31	1·17
1	650	28	1·27
1	590	27	1·31
1	530	29	1·24
1	460	31	1·17
1	380	33	1·11
1	320	36	1·02
			Mittel $k^* = 1{\cdot}2$ sec^{-1}
1	140	33	1·11
1	124	42	0·87
1	90	44	0·82
1	81	42	0·87
1	68	54	0·62

Man sieht, dass bei Drucken oberhalb von 250 mm bis zu Atmosphärendruck die $[H]$ weitgehend unabhängig vom Totaldruck ist. Bei Drucken unterhalb 250 mm fällt die $[H]$ allmählich ab. Deutlich zeigt dies die Tabelle 5, wo unterhalb von 150 mm die $[H]$ etwa dem

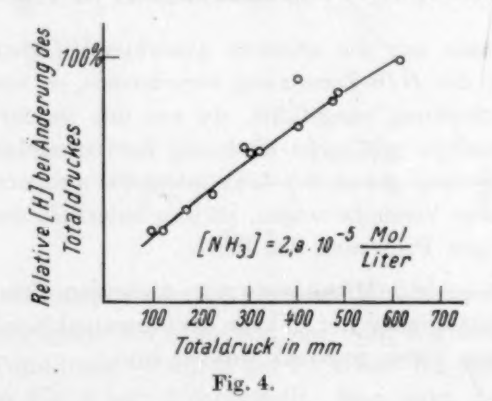


Fig. 4.

Druck proportional ist. Auffallend ist ferner die Tatsache, dass mit fallendem NH_3-Partialdruck die Druckempfindlichkeit der $[H]$ zunimmt (siehe Fig. 4). Wir wollen an dieser Stelle schon vorwegnehmen, dass der Verbrauch der H-Atome nicht durch Rekombination im Dreierstoss hervorgerufen werden kann, da dann gerade bei Druckerhöhung die $[H]$ fallen müsste. Bei kleinen Gesamtdrucken fällt

die $[H]$ offenbar infolge der Diffusion der H-Atome an die Wand ab, ein Effekt, der bei geringem NH_3-Druck deshalb bei relativ höherem Totaldruck sich bemerkbar macht, weil in diesem Fall, wie die Diskussion der Versuchsergebnisse zeigen wird, die homogene Verbrauchsreaktion der H-Atome bei höherem Ammoniakdruck die Wandreaktion überholt.

3. Die Abhängigkeit der $[H]$ von der Lichtintensität.

Zur Prüfung der Abhängigkeit der $[H]$ von der Lichtintensität wurde eine mit Platin bestäubte Quarzplatte als Lichtfilter benutzt. Die Intensitätsschwächung durch das Filter wurde auf zweierlei Wegen bestimmt: 1. mit Hilfe der NH_3-Zersetzung, 2. mit Hilfe der HBr-Zersetzung. NH_3 bzw. $HBr + Br_2$ wurden mit flüssiger Luft auskondensiert und die bei der Belichtung entstandenen Gase $N_2 + 3H_2$ bzw. H_2 mit einem MacLeod-Manometer gemessen.

Die Intensitätsschwächung des Pt-Filters ergab sich

aus der NH_3-Zersetzung zu 1:27 und 1:23·5
„ „ HBr- „ „ 1:24 „ 1:23·5

im Gesamtmittel zu 1:24·5

Naturgemäss war die absolute absorbierte Lichtmenge bei der NH_3- und bei der HBr-Zersetzung verschieden, es wurde aber diese doppelte Bestimmung ausgeführt, da aus den in der Literatur bekannten Versuchen uns nicht eindeutig hervorzugehen schien, dass die NH_3-Zersetzung genau der Lichtintensität proportional verläuft. Wie jedoch diese Versuche zeigen, ist dies innerhalb der Messgenauigkeit von wenigen Prozenten der Fall.

Tabelle 6 enthält Mittelwerte von mehreren Versuchen, die bezüglich der Abhängigkeit der $[H]$ von der eingestrahlten Lichtintensität mit dem obigen Filter gemacht worden sind.

Tabelle 6.

300° C. NH_3-Druck: $3·4 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter. 500 mm pH_2

Lichtintensität	Belichtungszeit in Sekunden	Rest pH_2 % $\frac{u_t}{u_0}$	k^*
1	2	40	0·46
0·041	18	41	0·05

Aus der Gleichung $\left(\frac{I_1}{I_2}\right)^x = \frac{[H]_1}{[H]_2} = \frac{k_1^*}{k_2^*}$

folgt, dass die $[H]$ bei unseren Bedingungen proportional zu $I_{\text{abs}}^{0.69}$ ist.

4. Abhängigkeit des $[H]$ von der Belichtungszeit.

Falls die $[H]$ sich in Bruchteilen von Sekunden auf einen stationären Wert einstellt und die Versuchsgase so rein sind, dass keine Induktionsperiode vorhanden ist, so ist zu erwarten, dass die Parawasserstoffzersetzung nach dem exponentiellen Zeitgesetz (3) erfolgt. Diese erwartete Zeitabhängigkeit wurde, wie Fig. 5 zeigt, bestätigt[1]).

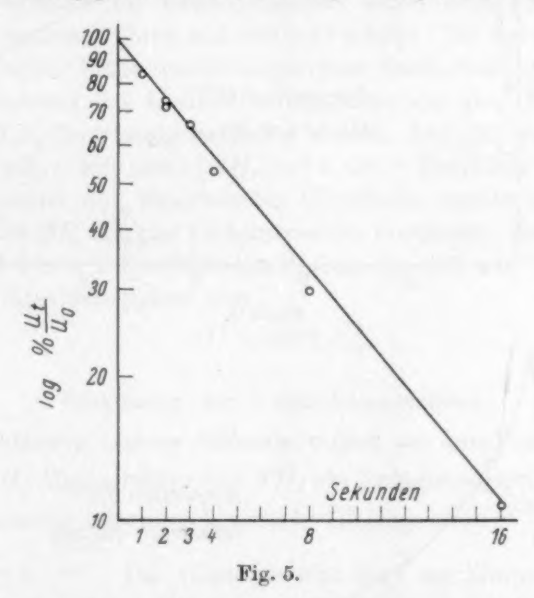


Fig. 5.

5. Die Abhängigkeit der $[H]$ von der NH_3-Konzentration.

Die Abhängigkeit der $[H]$- von der NH_3-Konzentration — bei konstantem Totaldruck — wurde bei 19° C und bei 300° C untersucht und ist in den Fig. 6 und 7 dargestellt. Man sieht, dass die $[H]$ bei einigen Millimetern NH_3-Druck ein ausgesprochenes Maximum besitzt. Die gefundenen $[H]$ stellen naturgemäss ein räumliches Mittel über die $[H]$ im Reaktionsgefäss dar. Ein Vergleich der Maxima der Fig. 6 und 7 mit der Zahl der absorbierten Quanten beim betreffenden

[1]) Dieser Versuch belegt sehr schön die in der Kinetik so fruchtbar angewendete Theorie der stationären Atom (Radikal) konzentration.

Druck gemäss Fig. 2 und der räumlichen Verteilung der Absorption im Reaktionsgefäss (Fig. 3) zeigt, dass die $[H]$, falls an der Verbrauchs-

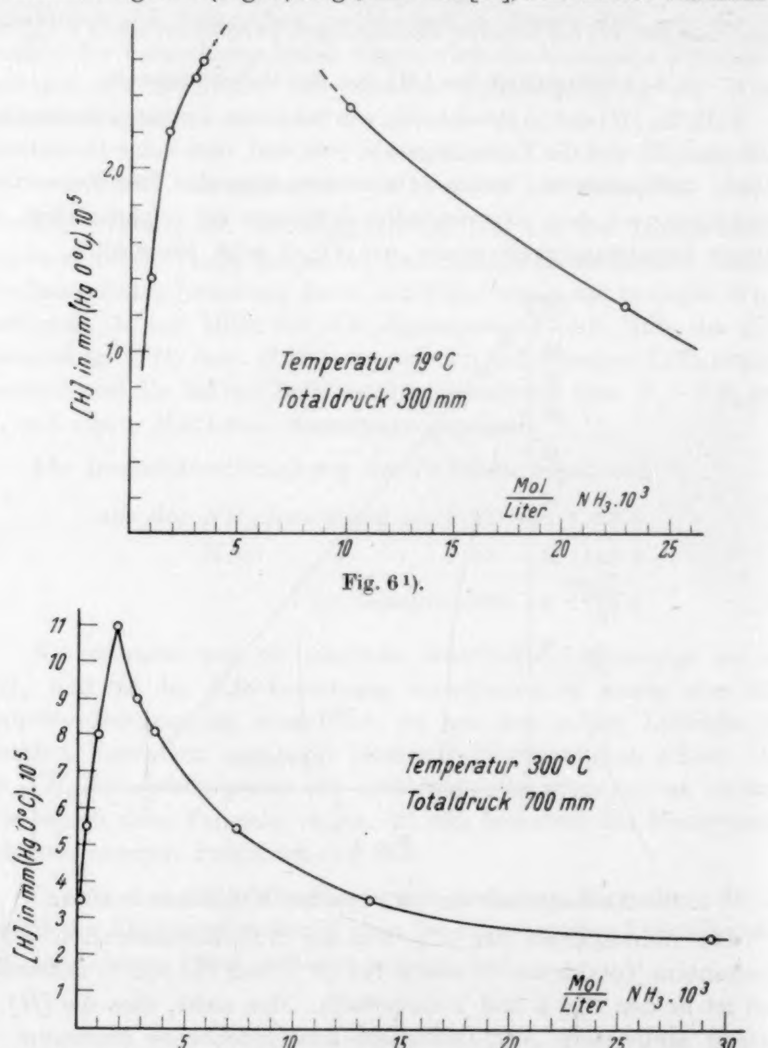


Fig. 6 [1]).

Fig. 7 [1]).

reaktion der H-Atome das NH_3 nicht beteiligt wäre, bei dieser NH_3-Konzentration noch ansteigen müsste. Der komplizierte Zusammen-

[1]) In Fig. 6 und 7 soll die Abszisse Mol/Liter $NH_3 \cdot 10^4$ bedeuten!

hang zwischen $[H]$- und NH_3-Konzentration ist, wie die Diskussion zeigen wird, durch Zusammenwirken von vier Effekten hervorgerufen.

1. Diffussion der primär gebildeten H-Atome an die Wand.
2. Anlagerung der H-Atome an NH_3 unter Bildung von NH_4.
3. Zunehmende Inhomogenität der Lichtabsorption mit steigender NH_3-Konzentration.
4. Abhängigkeit der $[H]$ von der Lichtintensität.

6. Abhängigkeit der $[H]$ von der Grösse der Oberfläche des Reaktionsraumes.

Die Oberfläche im Reaktionsgefäss wurde von 120 cm² durch Einfüllen von Quarzröhren auf 600 cm² erhöht. Da die Rohre in der Längsrichtung der Lichtstrahlen angeordnet waren, fand keine nennenswerte Schwächung der Lichtintensität statt, wie dies durch Bestimmung der NH_3-Zersetzung gefunden wurde. Die $[H]$ sank hingegen bei 300° C $pH_2 = 450$ mm, $[NH_3] = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter auf $^1/_4$. Bei diesen Versuchen mit vergrösserter Oberfläche wurde auch die Abhängigkeit der $[H]$ von der Lichtintensität bestimmt. Bei Benutzung eines Filters von 1% Durchlässigkeit sank die $[H]$ auf $^1/_{40}$, was einer Lichtintensitätsabhängigkeit von

$$[H] \sim \text{prop}\ I_{\text{abs}}^{0{\cdot}8}$$

entspricht.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Zur Erklärung unserer Befunde wollen wir annehmen:

1. Die H-Atome bilden mit NH_3 ein Anlagerungsprodukt NH_4[1]).

2. Es besteht folgendes kinetische Gleichgewicht: $\frac{[NH_3][H]}{[NH_4]} = K_c$; $K_c \sim f \cdot T^{3/2} \cdot e^{-\frac{10000}{RT}}$. Das Gleichgewicht liegt bei Zimmertemperatur daher praktisch auf der NH_4-Seite, bei 300° C auf der $NH_3 + H$-Seite.

3. Bei kleinen NH_3-Drucken kann sich das Gleichgewicht nicht einstellen, da die einzige konkurrierende Reaktion, die Diffusion der H-Atome an die Wand, in diesem Falle die Anlagerung überholt.

4. Die Quantenausbeute von $^1/_4$ der NH_3-Zersetzung wird bedingt durch die Alternativreaktion

$$NH_4 + NH_2 = \begin{cases} \text{a)}\ 2\,NH_3, \\ \text{b)}\ NH_3 + NH + H_2, \\ \quad (2\,NH = N_2 + H_2). \end{cases}$$

---

[1]) Die Verbindung NH_4 ist als Ammoniumamalgam den Chemikern seit mehr als 100 Jahren bekannt. Vgl. z. B. K. A. HOFMANN: Anorganische Chemie.

Alle anderen Radikalreaktionen sind dagegen zu vernachlässigen, soweit die Quantenausbeute $^1/_4$ bleibt[1]).

Die aufgezählten Punkte führen zu folgendem Reaktionsschema:

1. $NH_3 + h\nu = NH_2 + H$,
2. $NH_3 + H + M = NH_4 + M$,
3. $NH_4 + M = NH_3 + H + M$,
4. $NH_4 + NH_2 = \begin{cases} \text{a) } 2\,NH_3, \\ \text{b) } NH_3 + NH + H_2, \end{cases}$
5. $H \rightarrow$ Wand,
   $NH_2 \rightarrow$ Wand,
   $NH_4 \rightarrow$ Wand,
6. $2\,NH = N_2 + H_2$,

dem wir die Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_6 zuordnen wollen.

Dieses Reaktionsschema ergibt bei Vernachlässigung von Gleichung (5) Unabhängigkeit der $[H]$-Konzentration vom Gesamtdruck und Ammoniakdruck, und für ein Volumenelement ohne Wandeinfluss gilt folgende Beziehung:

$$[H] = \sqrt{\frac{I_{\text{einfallend}}}{k_4 K}} = \sqrt{\frac{I_{\text{abs}}}{k_4 \cdot K \cdot NH_3}}; \text{ wobei } K = \frac{k_2}{k_3} \text{ ist.} \qquad (6)$$

Diese Gleichung zeigt, dass $[H]$ unabhängig vom Gesamtdruck ist, was natürlich dadurch bedingt ist, dass ein Gleichgewicht $(NH_3 + H \leftrightarrows NH_4)$ unabhängig vom Gesamtdruck ist, da die beschleunigte Anlagerung durch beschleunigte Dissoziation mit steigendem Gesamtdruck kompensiert wird.

In unserem speziellen Fall ist das Problem viel komplizierter, da bei kleinen NH_3-Drucken die H-Atome grossenteils an die Wand gelangen, bevor sie sich mit NH_3 ins Gleichgewicht setzen; bei grossen NH_3-Drucken kann dieser Effekt vernachlässigt werden, es beginnt jedoch dann dafür die Inhomogenität der Lichtintensität längs des Reaktionsgefässes eine Rolle zu spielen. Die formelmässige Darstellung dieser Effekte in einem würde zu einer unübersichtlichen kinetischen Gleichung führen. Wir wollen daher die Gleichungen für die reinen Fälle hinschreiben: Gleichung (6) gilt für die homogene

---

[1]) Allerdings muss man auch mit einem ähnlichen Geschwindigkeitsverhältnis von *a* und *b* für die Wandreaktion bei kleinen NH_3- und Gesamtdrucken rechnen. Eine Alternativreaktion ist unerlässlich für die Erklärung einer Quantenausbeute von $^1/_4$ unabhängig von NH_3 und Gesamtdruck, der Lichtintensität und weiter Temperaturgrenzen.

Reaktion bei konstanter Lichtintensität längs des Reaktionsgefässes. Für den Fall, dass die H-Atome nur durch Diffusion an die Wand verbraucht werden, gilt die Gleichung (7):

$$[H] = \frac{I_{\text{abs}}}{k_s} = \frac{I_{\text{einfallend}}\,[NH_3]}{k_s}\,. \tag{7}$$

Dieser Effekt der Diffusion spielt auf der linken Seite des Maximums der Fig. 5 und 6 die Hauptrolle. In Tabelle 7 und 8 haben wir aus der $[H]$-Konzentration und der absorbierten Lichtmenge, die identisch mit den primär erzeugten H-Atomen ist, deren Lebensdauer

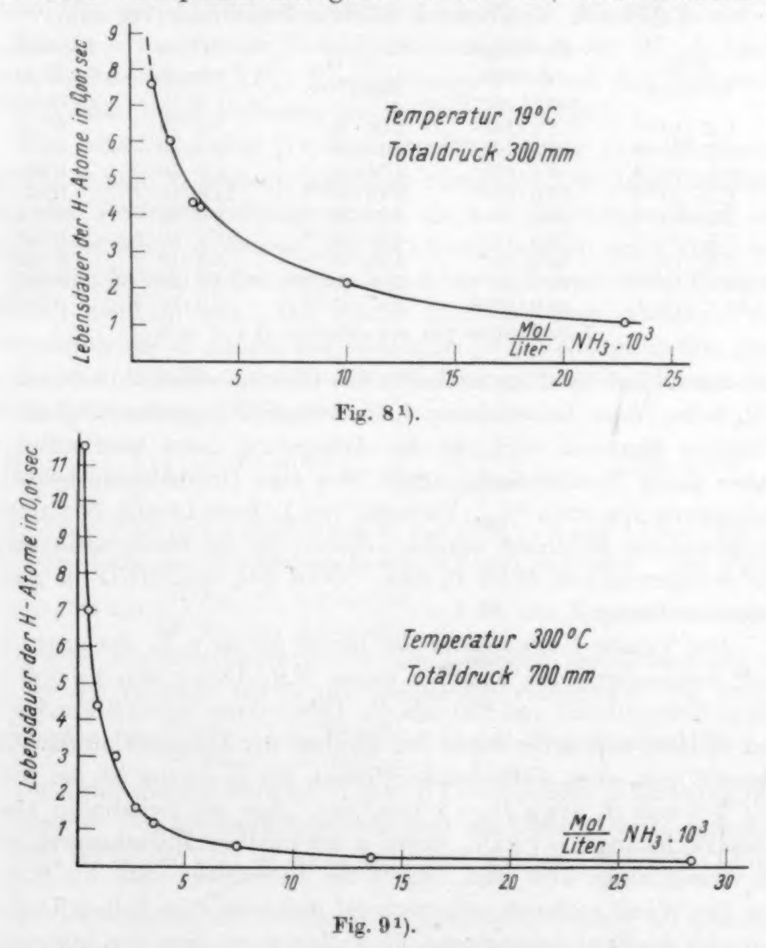


Fig. 8[1]).

Fig. 9[1]).

[1]) In Fig. 8 und 9 soll die Abszisse Mol/Liter $NH_3 \cdot 10^4$ bedeuten!

Tabelle 7. Temperatur 19° C. Totaldruck 300 mm.

$[NH_3]$ Mol/Liter	Absorbierte Quanten $sec^{-1}\ cm^{-3}$	$[H]$ in Mol/Liter	$[H]$ in mm Hg 0° C	Lebensdauer der H-Atome
$8{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{13}$	$0{\cdot}82 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	0·0076
$17{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$13{\cdot}0 \cdot 10^{13}$	$1{\cdot}29 \cdot 10^{-9}$	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	0·0060
$29{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$21{\cdot}0 \cdot 10^{13}$	$1{\cdot}47 \cdot 10^{-9}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	0·0043
$32{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$22{\cdot}0 \cdot 10^{13}$	$1{\cdot}53 \cdot 10^{-9}$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	0·0042
$100{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$39{\cdot}0 \cdot 10^{13}$	$1{\cdot}38 \cdot 10^{-9}$	$2{\cdot}3_5 \cdot 10^{-5}$	0·0021
$230{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$42{\cdot}0 \cdot 10^{13}$	$0{\cdot}74 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}26 \cdot 10^{-5}$	0·0011

0·2 Dreierstoss pro sec zwischen $H + H + M$

Tabelle 8. Temperatur 300° C. Totaldruck 700 mm.

$[NH_3]$ Mol/Liter	Absorbierte Quanten $sec^{-1}\ cm^{-3}$	$[H]$ in Mol/Liter	$[H]$ in mm Hg 0° C	Lebensdauer der H-Atome in Sekunden
$1{\cdot}47 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{13}$	$2{\cdot}06 \cdot 10^{-9}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	0·115
$3{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}8 \cdot 10^{13}$	$3{\cdot}24 \cdot 10^{-9}$	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	0·07
$8{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{13}$	$4{\cdot}76 \cdot 10^{-9}$	$8{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	0·044
$1{\cdot}7_6 \cdot 10^{-4}$	$13{\cdot}0 \cdot 10^{13}$	$6{\cdot}46 \cdot 10^{-9}$	$11{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·03
$2{\cdot}6_5 \cdot 10^{-4}$	$19{\cdot}0 \cdot 10^{13}$	$5{\cdot}28 \cdot 10^{-9}$	$9{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·016
$3{\cdot}5_5 \cdot 10^{-4}$	$24{\cdot}0 \cdot 10^{13}$	$4{\cdot}76 \cdot 10^{-9}$	$8{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	0·012
$7{\cdot}3_4 \cdot 10^{-4}$	$34{\cdot}0 \cdot 10^{13}$	$3{\cdot}24 \cdot 10^{-9}$	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	0·0057
$14{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	$41{\cdot}0 \cdot 10^{13}$	$2{\cdot}06 \cdot 10^{-9}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	0·003
$29{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	$43{\cdot}0 \cdot 10^{13}$	$1{\cdot}47 \cdot 10^{-9}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	0·002

1 Dreierstoss pro sec zwischen $H + H + M$

berechnet. Bei 19° C ist vielleicht das Gleichgewicht so weit auf der NH_4-Seite, dass Lebensdauer und Anlagerungsgeschwindigkeit der H-Atome identisch sind, da die Anlagerung dann irreversibel ist. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich eine Dreierstossausbeute der Anlagerung von etwa $^1/_{100}$. Versuche von L. Farkas und H. Sachsse, die demnächst publiziert werden, ergaben für die Dreierstossausbeute der Anlagerung von H an O_2 bzw. CO zu HO_2 bzw. HCO die gleiche Grössenordnung.

Aus Tabelle 7 entnehmen wir ferner (es sei z. B. der dritte Versuch herausgegriffen), dass bei einem NH_3-Druck von 1·5 mm und einem Gesamtdruck von 700 mm die Lebensdauer 0·043 Sekunden ist, und es lässt sich daher leicht der Einfluss der Diffusion an die Wand überschlagen. Der Diffusionskoeffizient der H-Atome ist bei 300° C und 700 mm H_2 etwa $D_H = 4{\cdot}0\ cm^2/sec$. Aus der bekannten kinetischen Beziehung $x = \sqrt{2Dt}$, wobei x der mittlere Diffusionsweg und t die dazugehörige Zeit sind, ergibt die Rechnung, dass bis 0·55 cm von der Wand entfernt, entsprechend mehr als dem halben Gesamtvolumen des Reaktionsgefässes, die Diffusion an diese den homogenen Verbrauch überwiegt.

Auch die Abhängigkeit der $[H]$ von der Lichtintensität ist in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Kinetik. Bei 6 mm NH_3-Druck (bezogen auf 0° C), 700 mm H_2-Druck und 300° C ergab ein Verhältnis der Lichtintensität von 1:24·5 eine Lichtabhängigkeit von $[H]$ = prop. $I^{0·69}$. Die Rechnung ergibt, dass bei diesem NH_3-Druck (sechster Versuch in Tabelle 8) etwa $^1/_4$ des Gefässvolumens unter Wandeinfluss steht. Die Lichtabhängigkeitspotenz liegt in der Tat näher an der halben als an der ganzen Potenz. Der Versuch mit vergrösserter Wandoberfläche entspricht ebenfalls der Erwartung; es wurde $[H]$ = prop. $I^{0·80}$ beobachtet. Auch die in der Fig. 4 und in der Tabelle 5 dargestellte Totaldruckabhängigkeit der $[H]$-Konzentration bei niedriger $[NH_3]$-Konzentration ist durch den Verbrauch der H-Atome durch Diffusion an die Wand bedingt[1]).

Das Abnehmen der $[H]$-Konzentration rechts vom Maximum (vgl. Fig. 6 und 7) kommt wie folgt zustande: Die Lichtintensität längs des Reaktionsgefässes nimmt ab und dementsprechend die primär gebildeten H-Atome; die $[H]$-Konzentration wird aber, wie wir gesehen haben, in den ersten Schichten bei hohen $[NH_3]$-Konzentrationen nicht grösser. Das Ganze führt zu einer Abnahme des Raummittels der H-Atome mit steigender $[NH_3]$-Konzentration (vgl. Fig. 6 und 7; Tabelle 7 und 8). Die Gleichung für dieses Raummittel (300° C, $[H]$ = prop. $I^{0·69}$) lautet:

$$[H] = \text{prop.} \int_0^s \left(I_0 e^{-[NH_3]\,x\,\alpha}\right)^{0·69} dx = \frac{I_0^{0·69}}{[NH_3]\,\alpha\,0·69}\left(1 - e^{-([NH_3]\,s\,\alpha\,0·69)}\right),$$

wobei α den Absorptionskoeffizienten von NH_3 (157 cm^{-1} Liter/Mol^{-1}) und s die Tiefe des Reaktionsgefässes (6·5 cm) bedeuten. Die Rechnung ergibt für $\frac{[H]_{NH_3 = 5·6 \cdot 10^{-4}\,\text{Mol/Liter}}}{[H]_{NH_3 = 22·4 \cdot 10^{-4}\,\text{Mol/Liter}}} = 2·56$, das Experiment in befriedigender Übereinstimmung 2·66. Die analoge Übereinstimmung ist auch für die Versuche bei Zimmertemperatur vorhanden. Die Rechnung ergibt für $\frac{[H]_{NH_3 = 1·2 \cdot 10^{-3}\,\text{Mol/Liter}}}{[H]_{NH_3 = 2·4 \cdot 10^{-3}\,\text{Mol/Liter}}}$ 1·4, das Experiment 1·70.

Die Temperaturabhängigkeit von $[H]$ ist ebenfalls in Einklang mit der Theorie. Bei Zimmertemperatur liegt das Gleichgewicht ganz auf der NH_4 Seite; die $[H]$ ist klein gefunden worden. Bei 300° C liegt

[1]) Die Lebensdauer der H-Atome steigt ja (siehe Fig. 8 und 9) mit fallendem NH_3-Druck und muss daher im Gebiet, wo der Wandeinfluss eine Rolle spielt, besonders druckempfindlich sein.

das Gleichgewicht auf der NH_3+H Seite; die $[H]$ Konzentration ist grösser geworden. Ferner sieht man, dass die Lebensdauer der H-Atome bei Zimmertemperatur rund um eine Zehnerpotenz geringer ist als bei 300° C. Auch die Tatsache lässt sich nur durch ein kinetisches Gleichgewicht $NH_3+H \rightleftarrows NH_4$ zwanglos erklären. Auf jeden Fall zeigt das Ansteigen von $[H]$ mit der Temperatur und die Verlängerung der Lebensdauer der H-Atome, dass eine chemische Einwirkung von H auf NH_3 nicht in Frage kommt.

Das Verständnis des photochemischen NH_3 Zerfalles ist nunmehr sehr einfach. Das NH_4 reagiert mit NH_2 entweder zu $2\,NH_3$ oder zu NH_3+H_2+NH. Beide Reaktionen sind energetisch möglich und mit Entwicklung von etwa 100 kcal verbunden (da ja das H mit nur etwa 10 kcal an NH_3 gebunden ist). Die Quantenausbeute von $^1/_4$ ergibt sich, wenn Reaktion 4a dreimal so wahrscheinlich ist als Reaktion 4b. Es liegt nahe anzunehmen, dass die zwei Arten von Reaktionen durch die Konfiguration des Zusammenstosses bedingt sind. Offenbar ist die Stossausbeute dieser Reaktionen nahe Eins, verläuft also ohne Aktivierungswärme, und ist daher temperaturunabhängig.

Wir wollen noch zwei Punkte erwähnen. Bei Temperaturen oberhalb von 400° C steigt bekanntlich die Quantenausbeute der NH_3-Zersetzung. Das ist von unserem Standpunkte aus so zu verstehen, dass mit steigender Temperatur das Gleichgewicht schliesslich so weit auf der NH_3+H-Seite liegt, dass nicht genügend NH_4 vorhanden sind, um mit NH_2 die obigen Reaktionen eingehen zu können. Die Radikale haben dann Gelegenheit, andere Reaktionswege einzuschlagen. Das interessante Ergebnis von MELVILLE[1]), dass durch zusätzlich erzeugte H-Atome (Belichtung eines H_2-NH_3-Hg-Gemisches mit Zinkfunken und Hg-Resonanzlicht) die Quantenausbeute der NH_3-Zersetzung heruntergedrückt wird, kommt wahrscheinlich dadurch zustande, dass NH_4 und NH_2 bei ihm nicht in äquimolaren Verhältnissen sind und dass daher bei ihm NH_4 auch mit NH zu NH_3+NH_2 reagiert (oder analoge Reaktionen eingeht, vielleicht an der Wand), während dies normalerweise nicht merklich vorkommt[2]).

---

1) H. W. MELVILLE, Trans. Farad. Soc. **28**, 885. 1932. 2) Anmerkung bei der Korrektur: RICHARD A. OGG, P. A. LEIGHTON und F. W. BERGSTROM (J. Am. chem. Soc. **56**, 322. 1934) veröffentlichen in der Zwischenzeit Versuche über die NH_3-Zersetzung bei hohen Drucken. Da die H-Atom-Konzentration während der Belichtung nicht gemessen wurde, weicht ihr Reaktionsmechanismus von den hier mitgeteilten ab.

Die spezifischen Wärmen von Beryllium, Germanium und Hafnium bei tiefen Temperaturen[1]).

Von

Silvia Cristescu und Franz Simon.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 2. 34.)

Messung der spezifischen Wärmen von Beryllium, Germanium und Hafnium und Diskussion ihres anomalen Verhaltens.

In der vorliegenden Arbeit wurden die spezifischen Wärmen einiger Metalle bis herab zu etwa 10° abs. aus folgenden beiden Gesichtspunkten heraus untersucht.

Erstens war es von Interesse, Aussagen darüber zu erhalten, ob sich im Gebiet der tiefsten Temperaturen der Einfluss der spezifischen Wärme des Elektronengases im Metall nachweisen lässt. Wie wir nämlich früher bemerkt hatten[2]), ist Aussicht vorhanden, dass bei sehr tiefen Temperaturen der Elektronenanteil der spezifischen Wärme in die Grössenordnung des von den Gitterschwingungen herrührenden, schneller abfallenden Anteils gelangt. Am günstigsten liegen die Verhältnisse naturgemäss bei einem Metall mit einer hohen charakteristischen Temperatur. Wir wählten Beryllium, dessen charakteristische Temperatur nach den vorläufigen Messungen von Ruhemann und Simon[3]) etwa 1000° beträgt.

Zweitens sollten die Untersuchungen über Quantensprünge in festen Körpern[4]) fortgesetzt werden. Da graues Zinn, Silicium und höchst wahrscheinlich auch Diamant derartige Quantensprünge zeigen, lag es nahe, das in derselben Spalte des periodischen Systems stehende und ebenfalls Diamantstruktur aufweisende Germanium zu untersuchen. Ferner wurden auch die spezifischen Wärmen des Hafniums, die aus verschiedenen Gründen von Interesse schienen, bestimmt.

---

[1]) Eine Übersicht über die Ergebnisse dieser Arbeit wurde bereits veröffentlicht: Silvia Cristescu, Buletinul Bilunar al Societatii de Fizica din Romania Nr. 50. 1932. [2]) F. Simon, Z. Elektrochem. **34**, 528. 1928. [3]) F. Simon und M. Ruhemann, Z. physikal. Ch. **129**, 321. 1927. [4]) Siehe den zusammenfassenden Bericht von F. Simon, Erg. exakt. Naturw. **9**, 253 bis 262. 1930.

Beschreibung der Apparatur.

Die Apparatur war im wesentlichen nach den gleichen Gesichtspunkten gebaut, wie die in den früheren Arbeiten verwendeten. Es wurde bei der Konstruktion besondere Rücksicht darauf genommen, dass es sich um die Messungen besonders kleiner Wärmekapazitäten handelte (beim Beryllium wegen der sehr hohen charakteristischen Temperatur, beim Germanium und Hafnium wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen).

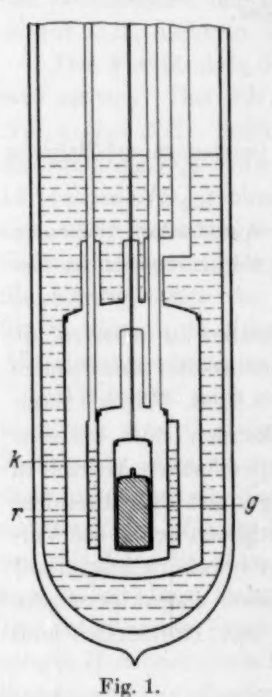


Fig. 1.

In Fig. 1 ist der auf tiefer Temperatur befindliche Teil des Apparates wiedergegeben, aus der alles Wesentliche ersichtlich ist. Das Calorimeter *k* bestand aus einem Kupferbecher von 60 mm Länge, 20 mm Durchmesser und 0·1 mm Wandstärke. Auf ihm war sowohl die Heizwicklung als auch ein Platinthermometer aufgewickelt, die mit einer dünnen Aluminiumfolie umschlossen waren. Die Temperaturen wurden von der Temperatur der flüssigen Luft an aufwärts mit dem Platinwiderstandsthermometer gemessen, bei tieferen Temperaturen gas-thermometrisch. Im Falle des Berylliums und Germaniums diente als Gasthermometerraum der von der Substanz freie Teil des Calorimetergefässes. Das als feines Pulver vorliegende Hafnium wurde, wie in der Figur ersichtlich, in eine dünnwandige Kupferhülse (*g*) eingeschlossen, um störende Adsorptionseffekte zu vermeiden. Die Druckmessung erfolgte mit einer der Henningschen sehr ähnlichen Anordnung, wie sie bei Mendelssohn[1]) näher beschrieben worden ist. Das Gasthermometer wurde mit einem Heliumdruck von etwa 20 cm *Hg* beim Siedepunkt des Wasserstoffes gefüllt. Dem entspricht eine Empfindlichkeit von etwa 0·02°. Doppelmessungen mit beiden Thermometern im Gebiete der flüssigen Luft ergaben übereinstimmende Werte.

Um die Temperatur des Wasserstofftripelpunktes noch merklich unterschreiten zu können, wurde von der von Simon und Lange[2]) angewandten Methode Gebrauch gemacht, die darin besteht, dass eine

1) K. Mendelssohn, Z. Physik **73**, 495. 1931. 2) F. Simon und F. Lange. Z. Physik **15**, 312. 1923.

geringe Menge Wasserstoffes in den isolierten Teil des Apparates hineinkondensiert und dann scharf abgepumpt wird. In der ursprünglichen Anordnung wurde der Wasserstoff direkt in das Calorimeter hineinkondensiert. Dies war bei der grossen Kapazität der damals untersuchten Substanzen unbedenklich und hatte neben dem Vorteil der Einfachheit noch den, dass eine Abkühlung des Calorimeters ohne Ausgleichsgas erfolgen konnte. Da damals als Ausgleichsgas noch kein Helium zur Verfügung stand (Wasserstoff kann bei diesen Temperaturen nicht weit genug entfernt werden), war dies zur Erzielung eines guten Vakuums nötig. Bei den vorliegenden äusserst kleinen Kapazitäten hätte aber der zurückbleibende Teil des festen Wasserstoffes die Messgenauigkeit erheblich beeinträchtigt. Da jetzt Helium als Ausgleichsgas verwendet werden konnte, wurde, wie dies schon von Clusius und Harteck[1]) beschrieben worden ist, zur Aufnahme des festen Wasserstoffes ein besonderer Behälter *r* vorgesehen.

Für jede Messung, die sich jeweils aus mehreren Messreihen zusammensetzte, wurden etwa $1^1/_2$ Liter flüssigen Wasserstoffes benötigt. Wir sind Herrn Oberregierungsrat Dr. W. Meissner für die Überlassung von 42 Liter flüssigen Wasserstoffes aus dem Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu grösstem Danke verpflichtet.

Es sei noch erwähnt, dass bei Beschickung des Kondensationsraumes mit Stickstoff sich Temperaturen bis kurz unter 50° abs. erreichen liessen.

Ergebnisse der Messungen und Diskussion.

Da die Leerkapazität besonders bei den tiefsten Temperaturen einen sehr wesentlichen Teil der Gesamtkapazität ausmachte, wurde sie in allen Temperaturgebieten durch mehrfache Messungen sichergestellt. Es wurde selbstverständlich beim Auswechseln der Substanzen auf Verwendung möglichst konstanter und geringer Lotmengen geachtet.

Die Kapazität der Gasfüllung konnte bei den kleinen Fülldrucken gleich der eines idealen Gases angesetzt werden. Sie betrug im ungünstigsten Fall etwa 30% der Gesamtkapazität.

Bei dem durch die Verhältnisse bedingten geringen Anteil der Kapazität der Substanz an der Gesamtkapazität litt natürlich die

[1]) K. Clusius und P. Harteck, Z. physikal. Ch. **134**, 243. 1928.

Messgenauigkeit erheblich. Um trotzdem noch zu zuverlässigen Angaben zu kommen, wurden die Messungen ausserordentlich gehäuft (allein beim Beryllium 150 Messpunkte). Da eine Aufführung aller dieser Punkte ohne Interesse ist, geben wir im folgenden nur die Figuren (aus denen ja auch die Streuung ersichtlich ist), ferner zur Übersicht einige Tabellen.

Beryllium. Beryllium wurde uns von der Firma Siemens & Halske freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen. Es war ein etwa 26 g schwerer zylindrischer Block von 99 % Reinheit. Es sei erwähnt, dass bei den tiefsten Temperaturen die Kapazität des Berylliums nur etwa 20 % der Gesamtkapazität betrug. In Tabelle 1 sind die der ausgeglichenen Kurve entnommenen Mittelwerte verzeichnet, wobei die eingeklammerten Zahlen interpolierte Werte bedeuten. Die C_v-Werte wurden nach der von Nernst angegebenen Formel $C_p - C_v = a\, C_p^2 T$ berechnet, wobei a aus den bekannten Daten der thermischen Ausdehnung und Kompressibilität bei Zimmertemperatur erhalten wurde.

Tabelle 1.

Atomwärme von Beryllium.

T° abs.	C_p (cal/Grad)	C_v (cal/Grad)	T° abs.	C_p (cal/Grad)	C_v (cal/Grad)
10	0·0006	0·0006	120	$0{\cdot}66_3$	$0{\cdot}66_2$
20	0·0037	0·0037	130	$0{\cdot}86_0$	$0{\cdot}85_9$
30	0·012	0·012	(160	1·48	1·47)
(40	0·026	0·026)	180	1·94	1·93
50	0·052	0·052	190	2·16	2·15
60	0·090	0·090	200	2·37	2·36
70	0·145	0·145	210	2·58	2·57
80	$0{\cdot}21_6$	$0{\cdot}21_7$	(240	$3{\cdot}1_8$	$3{\cdot}1_6$)
90	$0{\cdot}30_7$	$0{\cdot}30_7$	270	$3{\cdot}7_6$	$3{\cdot}7_2$
100	$0{\cdot}41_3$	$0{\cdot}41_3$	280	$3{\cdot}9_4$	$3{\cdot}8_9$
110	$0{\cdot}54_5$	$0{\cdot}54_4$	300	$4{\cdot}2_8$	$4{\cdot}2_3$

Ein Vergleich unserer Messungen ist möglich mit denen von Ruhemann[1]) (71° bis 80° abs.) und Lewis[2]) (von flüssiger Luft aufwärts). Die Übereinstimmung ist in beiden Fällen befriedigend.

Der Verlauf der Atomwärme lässt sich nicht mit einer charakteristischen Temperatur darstellen. Dies ist bei der hexagonalen Struktur und der nicht unbeträchtlichen Abweichung des Achsenverhältnisses $\frac{c}{a}$ (1·58) vom Werte für die dichteste Kugelpackung (1·633)

---

[1]) Ruhemann, siehe Anm. 3, S. 273. [2]) E. J. Lewis, Physic. Rev. (2) 34, 1575. 1929.

verständlich. In Fig. 2 ist die Temperaturabhängigkeit der Θ-Werte dargestellt. Mit fallender Temperatur steigt Θ von etwa 800° bei Zimmertemperatur bis zu 1040° bei 40° abs. an, um dann wieder ziemlich steil bis auf 900° bei 20° abs. abzufallen. Diese Kurve ähnelt sehr den von KEESOM und Mitarbeitern[1]) für Silber und Zink angegebenen. Es ist zu erwähnen, dass entsprechend dem höheren Θ der Beginn des Abfalles beim Beryllium bei entsprechend höherer Temperatur liegt. Während also zunächst von 100° abs. an, das T^3-Gesetz in befriedigender Weise erfüllt ist, finden wir von 40° abwärts eine Abweichung der spezifischen Wärme nach höheren Werten zu. (Die 1% Verunreinigungen in unserer Probe können zwar in dem Sinne einer scheinbaren Verkleinerung des Θ wirken, den gesamten Abfall können sie aber bei weitem nicht erklären). Dieser könnte der Grössen-

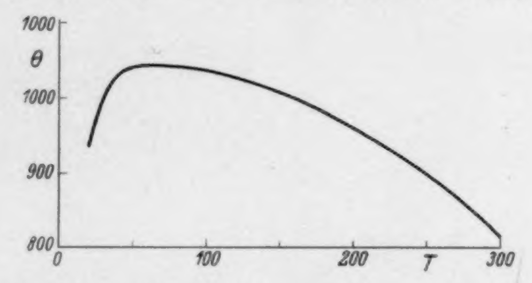


Fig. 2. Charakteristische Temperaturen von Beryllium.

ordnung nach durchaus auf den eingangs erwähnten Anteil der spezifischen Wärme des Elektronengases zurückzuführen sein. Da aber auch andere Ursachen[2]) zu einer derartigen Abweichung vom T^3-Gesetz führen können, fehlt uns eine sichere Grundlage für die Abtrennung des Elektronenanteiles, so dass wir die Beantwortung der ursprünglichen Fragestellung zunächst zurückstellen mussten.

Bisher noch nicht diskutiert wurde der Verlauf bei den tiefsten Temperaturen, wie er aus Fig. 3 ersichtlich ist. Das Auffälligste hieran ist die Anomalie bei ungefähr 11° abs. Wenn auch, wie aus der Figur ersichtlich, die Streuung der Messpunkte verhältnismässig gross ist,

[1]) W. H. KEESOM und J. N. VAN DEN ENDE, Leid. Comm. 219 b. W. H. KEESOM und J. A. KOK, Leid. Comm. 219 d. [2]) Nach EUCKEN und WERTH (Z. anorg. Ch. **188**, 152. 1930) könnte die Vorbehandlung für solche Abweichungen verantwortlich zu machen sein. Ferner besteht zwischen polykristallinem Material und Einkristall nach einer freundlichen persönlichen Mitteilung von Herrn GIAUQUE gerade bei tiefen Temperaturen ein wesentlicher Unterschied.

so ist doch an der Realität dieses Maximums nicht zu zweifeln. Dass es sich hierbei nicht um einen mit der Messmethode oder mit der Apparatur zusammenhängenden Messfehler handelt, geht daraus hervor, dass sowohl die Leerkapazität als auch die anderen Substanzen in diesem Temperaturgebiet nichts Ungewöhnliches aufweisen. Es liegt natürlich nahe, daran zu denken, dass diese Anomalie mit dem Verhalten der Leitungselektronen im Zusammenhang steht. Es soll auch nicht unerwähnt bleiben, dass die Höhe der Anomalie (etwa 0·001 cal/Grad), wie auch ihr Gesamtwärmeinhalt (etwa 0·001 cal $= 0{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ RT) sehr ähnlich den entsprechenden Grössen der von Keesom und Mitarbeitern[1]) gefundenen Anomalie der spezifischen Wärme von Zinn und Thallium am Sprungpunkt der Supraleitfähigkeit ist. Jedenfalls beabsichtigen wir, Beryllium auch auf andere Eigenschaften hin in diesem Temperaturgebiet zu untersuchen.

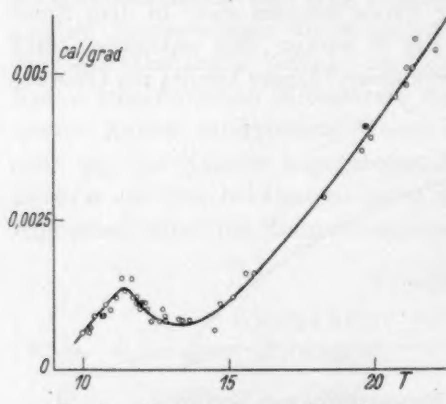


Fig. 3. Atomwärme von Beryllium.

2. Germanium. Germanium wurde uns von der Studien-Gesellschaft für elektrische Beleuchtung liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt, wofür wir Herrn Direktor Prof. Dr. Pirani zu grossem Danke verpflichtet sind. Wir erhielten es in Stücken von etwa 8 mm Durchmesser, an denen die Oktaederflächen leicht zu erkennen waren. Es standen 3·37 g zur Verfügung.

Der Verlauf der spezifischen Wärme ist in Fig. 4 wiedergegeben. Nach den Ergebnissen[2]) beim grauen Zinn, Silicium und Diamant wäre eine Anomalie mit einem Maximum zwischen 30° (Zinn) und 100° (Silicium) zu erwarten. In der Tat sehen wir einen ganz anomalen Verlauf in diesem Temperaturgebiet. Im Gegensatz zu dem „idealen" Verhalten der Anomalie bei den erwähnten Stoffen (Befolgen einer Schottky-Funktion) finden wir hier einen anderen Verlauf. Extra-

---

[1]) W. H. Keesom und J. N. van den Ende, Leid. Comm. 219 b. W. H. Keesom und J. H. Kok, Leid. Com. 221 e. W. H. Keesom und J. H. Kok, Physica 1. 1924. [2]) F. Simon, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 477. 1926.

poliert man die spezifische Wärme von 90° abwärts normal weiter bis zum absoluten Nullpunkt mit einem Θ von etwa 290° (in der Figur

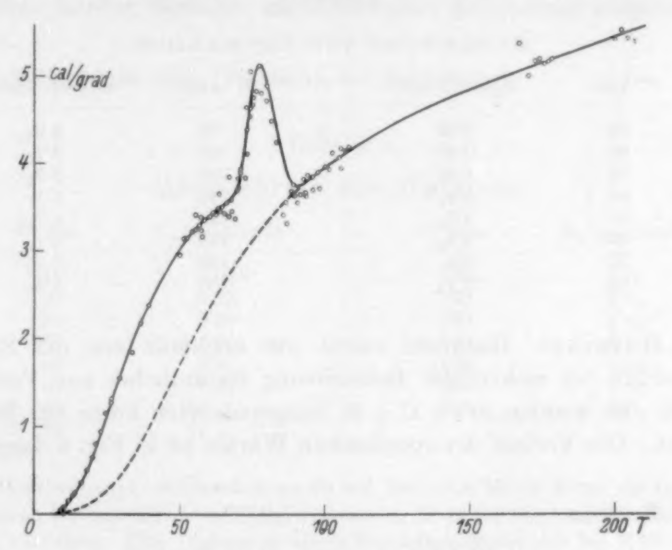


Fig. 4. Atomwärme von Germanium.

gestrichelt), so ergibt sich für die Anomalie der in Fig. 5 dargestellte Verlauf. Während zunächst die Anomalie einer SCHOTTKY-Funktion ähnlich beginnt, geht sie gegen Ende in einen dem Ammoniumchloridtypus ähnlichen Verlauf über. Der Energieinhalt der Gesamtanomalie beträgt 85 cal $= R \cdot 43°$.

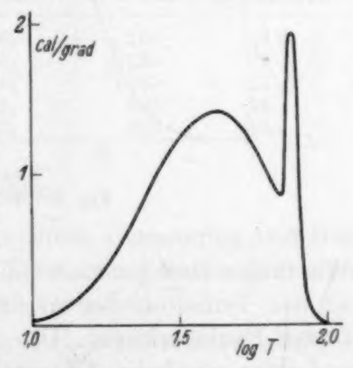


Fig. 5. Anomalie der Atomwärme des Germaniums.

Es sei noch erwähnt, dass nach den Messungen von W. MEISSNER und B. VOIGT[1]) der elektrische Widerstand bei 70° abs., also in der Nähe des zweiten Maximums der Anomalie, ein Minimum durchläuft. Weitere Messungen, insbesondere der Kristallstruktur und der thermischen Ausdehnung in diesem Gebiet sind in Aussicht genommen.

---

[1]) W. MEISSNER und B. VOIGT, Ann. Physik 5, 899. 1930.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht der Zahlenwerte.

Tabelle 2.

Atomwärme von Germanium.

$T°$ abs.	C_p (cal/Grad)	$T°$ abs.	C_p (cal/Grad)
10	0·09	80	$4·9_0$
20	0·63	90	$3·7_6$
30	1·63	100	$3·9_5$
40	$2·4_3$	110	$4·1_7$
50	$3·0_2$	(140	$4·7_0$)
60	$3·4_0$	170	$5·1_0$
70	$3·6_8$	180	$5·2_3$
75	$5·1_0$	200	$5·4_5$

3. **Hafnium.** Hafnium wurde uns ebenfalls von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung freundlichst zur Verfügung gestellt. Es wurden etwa 11 g in feingepulverter Form zur Messung benutzt. Der Verlauf der spezifischen Wärme ist in Fig. 6 dargestellt.

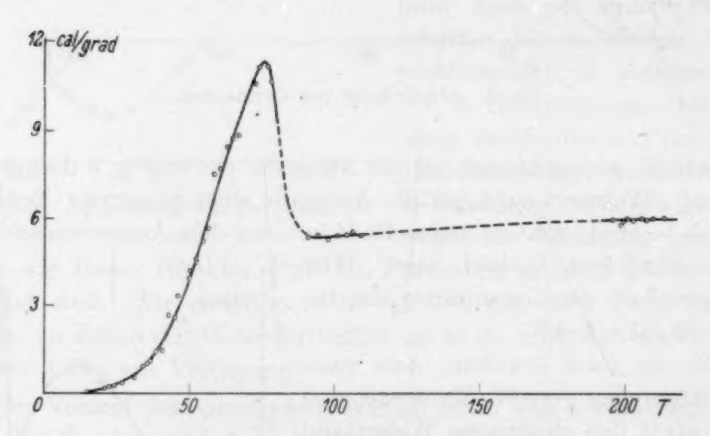


Fig. 6. Atomwärme von Hafnium.

Wir finden eine Anomalie mit einer scharfen Spitze bei 75°, die sehr an das Verhalten der spezifischen Wärme der Ferromagnetica am Curie-Punkt erinnert. Der Anstieg ist nicht so zusammengedrängt und spitz wie beim Ammoniumchloridtypus. Der Energieinhalt der Anomalie beträgt etwa 180 cal, ist also nicht weit entfernt vom Wert $R \times$ Temperatur des Maximums der spezifischen Wärme. Einige orientierende Versuche von Herrn Elgner über die magnetische Sus-

zeptibilität bei 20° und 70° abs. weisen jedenfalls auf ein nicht normales magnetisches Verhalten hin. Die Versuche, die vorzeitig abgebrochen werden mussten, sollen in kurzer Zeit wieder aufgenommen werden.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht der Zahlenwerte.

Tabelle 3.

Atomwärme von Hafnium.

$T°$ abs.	C_p (cal/Grad)	$T°$ abs.	C_p (cal/Grad)
13	0·035	(80	9·0)
20	0·13	90	$5·4_0$
30	0·60	100	$5·4_0$
40	$1·6_8$	110	$5·5_0$
50	$3·9_0$	(150	$5·8_0$
60	$7·2_5$	200	$6·0_0$
70	$10·_2$	210	$6·0_2$
75	$11·_3$		

4. **Wollastonit.** Schliesslich wurde auf Bitte von Herrn EITEL die spezifische Wärme von Wollastonit (β-$CaOSiO_2$) untersucht, die er für thermodynamische Rechnungen benötigte. Eine Diskussion dieser Ergebnisse findet sich bei H. WAGNER[1]). Wir geben nachstehend eine Übersichtstabelle (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Molwärme von Wollastonit.

$T°$ abs.	C_p (cal/Grad)	$T°$ abs.	C_p (cal/Grad)	$T°$ abs.	C_p (cal/Grad)
10	0·047	(60	$3·6_2$	110	$8·2_7$
20	0·20	70	$4·5_3$	120	$9·1_5$
30	0·84	80	$5·4_3$	(150	$11·_8$)
(40	1·75)	90	$6·4_1$	200	$16·_0$
(50	$2·6_9$)	100	$7·2_8$	210	$16·_7$

Zusammenfassung.

1. Die spezifischen Wärmen von Beryllium, Germanium und Hafnium werden zwischen 10° abs. und Zimmertemperatur gemessen. Alle drei Substanzen zeigen ein anomales Verhalten.

2. Beim Beryllium überlagert sich zwischen 10° und 14° abs. eine Anomalie mit einer maximalen Höhe der Grössenordnung des normalen Wertes der spezifischen Wärme bei dieser Temperatur.

---

[1]) H. WAGNER, Z. anorg. Ch. **208**, 1. 1932.

3. Germanium zeigt ebenso wie graues Zinn, Silicium und Diamant eine Anomalie. Die Lage des Maximums ordnet sich in die obige Reihe ein. Die Anomalie unterscheidet sich jedoch von denen der obengenannten dadurch, dass sich bei ihrem Abfall nach höheren Temperaturen ein zweites, dem Ammoniumchloridtypus ähnliches Maximum überlagert.

4. Die spezifische Wärme des Hafniums zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die der ferromagnetischen Substanzen. Das Maximum liegt bei 75° abs.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1929 bis 1931 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Herrn Dr. M. Ruhemann danken wir vielmals für seine freundliche Hilfe.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Arbeit W. KOBLITZ und H. J. SCHUMACHER:

„Der thermische Zerfall des F_2O."

Z. physikal. Ch. (B) 25, 283. 1934 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 286, Zeile 11 muss es heissen: „zeigte" statt „zeigt",
Zeile 23: k_p statt kp.

Auf S. 296, Zeile 6 muss die Formel lauten:

$$k = Z \cdot e^{\frac{-q}{RT}} \cdot \left(\frac{q}{RT}\right)^{s-1} \cdot \frac{1}{(s-1)!}.$$

Zeile 16:

$$\frac{-d(F_2O)}{dt} = k_1(F_2O)^2 + k_2(F_2O)\cdot(O_2) + k_3(F_2O)\cdot(SiF_4) + \cdots k_x(F_2O)\cdot(X).$$

Zeile 17: k_x statt kx.

Auf S. 297, Zeile 19 muss die Formel lauten:

$$k_{\mathrm{ber}} = Z \cdot e^{\frac{-q}{RT}} \cdot \left(\frac{q}{RT}\right)^{s-1} \cdot \frac{1}{(s-1)!}.$$

Zeile 20 muss es heissen: ... die Stosszahl $= 2\,\nu_1 \nu_2 \sigma_{12}^2 \left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2}$.

Auf Zeile 5 von unten: „innerhalb der Fehlergrenze" anstelle von „ausserhalb".

Auf S. 300, Zeile 13 heisst die Gleichung richtig:

$$-\frac{d(F_2O)}{dt} = +\frac{2\,dp}{dt} = k_1(F_2O)^2 + k_2(F_2O)\cdot(O_2) + k_3(F_2O)\cdot(SiF_4) + \cdots k_x(F_2O)\cdot(X).$$

folgenden berichtet werden.

Apparatur und Analyse.

Da sich beim thermischen Zerfall des Fluoroxyds F_2O — $F_2O = F_2 + {}^1/_2\,O_2$ — die Molzahl um die Hälfte vermehrt, kann der Reaktionsverlauf durch Messen des Druckanstieges verfolgt werden. F_2O greift bei Zimmertemperatur Glas praktisch nicht an, es konnte daher Glas und Quarz beim Bau der Apparatur verwendet werden. Bei

[1]) O. RUFF, Z. anorg. Ch. 198, 48. 1931. [2]) O. RUFF, Z. anorg. Ch. 190, 262. 1930.

hoher Temperatur reagiert Fluor mit Kieselsäure ohne Druckänderung unter Bildung von Siliciumtetrafluorid und Sauerstoff.

Als Reaktionsgefäss R (siehe Fig. 1) dienten Gefässe verschiedener Form und aus verschiedenem Material: Glas, Quarz, Magnesium, Kupfer, Silber. R war durch eine Quarzkapillare mit einem Bodensteinschen Quarzspiralmanometer M und einem Glasventil V_1 verbunden. Das Quarzmanometer diente als Nullinstrument, der Kompensationsdruck wurde an einem Quecksilbermanometer abgelesen. Die Versuchstemperatur betrug 250° bis 270° C. Als Thermostat für das Reaktionsgefäss diente ein mit Blei–Zinn gefüllter Eisentopf, der durch eine vertikal verschiebbare Bühne gehoben und gesenkt werden konnte. Die Temperatur wurde elektrisch reguliert und konnte auf $\pm {}^1/_4{}^\circ$ konstant gehalten werden.

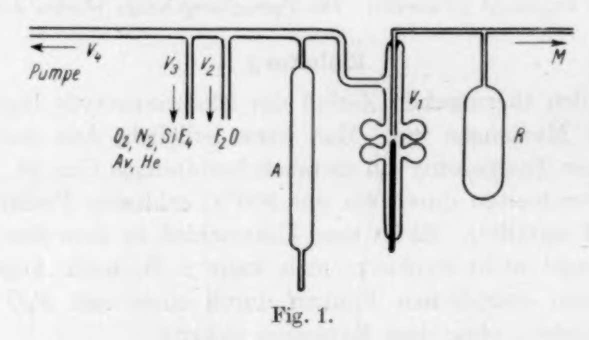


Fig. 1.

Vom Ventil V_1 führte ein System von Leitungen und Glasventilen zum F_2O-Vorrat, zu den Fremdgasen und zur Pumpe. Da F_2O Quecksilber angreift und von Natronkalk nicht genügend absorbiert wird, wurde, um die Quecksilberpumpe vor dem Angriff des F_2O zu schützen, nach jedem Versuch das Reaktionsgefäss mit Luft gefüllt und mit der Wasserstrahlpumpe ausgepumpt. Nach dreimaligen Spülen wurde die Quecksilberpumpe angeschlossen.

Zur Gasanalyse diente eine Gaspipette A mit genau bekanntem Inhalt von 25 cm³ Inhalt, die oben und unten mit Kapillaren versehen war. Strömt das Gas (F_2O) in das Reaktionsgefäss, so gleicht sich nach Schliessen des Ventils V_2 der Druck in R und A aus, so dass der Druck in A am Quarzmanometer M abgelesen werden kann. Die Pipette wird dann an der oberen Kapillare abgeschmolzen und die Spitze der Kapillare unter salzsaurer Jodkalilösung abgebrochen. Durch Titration des nach $F_2O + 4HJ = 2J_2 + 4HF + H_2O$ ausgeschie-

denen Jods mit $^{1}/_{20}$ norm. Natriumthiosulfatlösung konnte dann der Prozentgehalt des Gases an F_2O ermittelt werden.

Darstellung und Reinigung des Fluoroxyd und der Zusatzgase.

Das F_2O wurde durch Einwirkung von Fluor auf verdünnte Natronlauge hergestellt. Fluor wurde durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumbifluorid bei etwa 250° C gewonnen. Als Elektrolyseur diente ein Apparat aus Magnesium wie er von BODENSTEIN, KREKALER und JOCKUSCH[1]) bereits verwandt wurde. In allen Einzelheiten geschah die Darstellung des F_2O nach der von RUFF[2]) angegebenen Methode, und es kann daher auf eine nähere Beschreibung verzichtet werden. Zum Unterschied von RUFF wurde das Rohfluorid, ein Gemisch von O_2 und F_2O, wie es bei der Einwirkung von Fluor auf Natronlauge tatsächlich entsteht, sofort durch flüssige Luft kondensiert und durch Abpumpen des Sauerstoffes mittels Wasserstrahlpumpe konzentriert. Bei den ersten Versuchen enthielt das F_2O noch etwa 50% O_2, doch nahm der Prozentgehalt von F_2O von Versuch zu Versuch schnell zu.

An Fremdgasen wurden Sauerstoff, Stickstoff, Siliciumtetrafluorid, Helium und Argon verwendet.

Sauerstoff wurde elektrolytisch aus 33% Kalilauge dargestellt. Er wurde über erhitzten Palladiumasbest geleitet und strömte durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Stickstoff wurde einer Bombe entnommen über eine erhitzte reduzierte Kupferspirale und durch zwei Waschflaschen mit Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure geleitet.

Siliciumtetrafluorid, das zugesetzt wurde, wurde durch Erhitzen von chemisch reinem Bariumsilicofluorid auf etwa 500° entwickelt. Es wurde in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensiert und durch Pumpen mit der Diffusionspumpe von nicht kondensierbaren Gasen befreit.

Das verwendete Helium war amerikanisches „Marinehelium" mit etwa 2% Verunreinigung von H_2, N_2, O_2.

Das Argon war ein sehr reines Produkt. Es wurde uns von der Gesellschaft F. Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreut geliefert und enthielt nur 0·5% N_2.

---

[1]) H. JOCKUSCH, Inaug.-Diss. Berlin 1933. [2]) O. RUFF, Z. anorg. Ch., loc. cit.

Beide Gase durchströmten zwecks Reinigung zwei Waschflaschen mit Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure und eine mit Absorptionskohle gefüllte und durch flüssige Luft gekühlte Falle.

Die Versuche.

A. Die Reaktionsordnung.

Durch Vorversuche war festgestellt worden, dass Temperaturen um 260° C für kinetische Messungen geeignet waren. Es wurden daraufhin Versuche in einem zylindrischen Quarzgefäss ausgeführt, dessen Inhalt 213 cm³ betrug und dessen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen 1·07 cm⁻¹ war.

Es zeigt sich, dass, abgesehen von den ersten zwei bis drei Messreihen, die Ergebnisse gut reproduzierbar waren. Bei den ersten Versuchen in neuen noch nicht früher benutzten Gefässen aus Quarz lag die Geschwindigkeit etwas höher als bei den späteren endgültigen Versuchen. Sie betrug zu Beginn etwa das Doppelte der normalen Werte.

Der Enddruck in den Versuchen wurde durch Hochheizen auf 300 bis 350° C und Wiederabkühlen auf Versuchstemperatur bestimmt. Der so erhaltene Wert für die F_2O-Konzentration stimmte im allgemeinen gut mit dem überein, der durch Analyse des Pipetteninhaltes gewonnen wurde. Es liess sich ferner eine für den ganzen Reaktionsablauf gültige Geschwindigkeitskonstante angeben, wenn folgende Gleichung angesetzt wurde:

$$-\frac{1}{2}\,\frac{d[F_2O]}{dt} = +\frac{dp}{dt} = k\,p[F_2O]\,[P_{\text{total}}]. \qquad \text{(I a)}$$

Nun zerfällt das Fluoroxyd nach: $F_2O = F_2 + {}^1/_2\, O_2$. Das entstehende Fluor reagiert aber bei den hohen Versuchstemperaturen umgehend mit der Kieselsäure der Wand weiter: $2F_2 + SiO_2 = SiF_4 + O_2$.

Der Druck ändert sich zwar nicht, aber das Fluor wird durch gleiche Teile von Siliciumtetrafluorid und Sauerstoff ersetzt. Der Totaldruck im Gefäss setzt sich also zusammen aus noch nicht zersetztem Fluoroxyd, Sauerstoff und Siliciumtetrafluorid. Gleichung (I) muss also geschrieben werden:

$$+\frac{dp}{dt} = k_1[F_2O]^2 + k_2[F_2O][O_2] + k_3[F_2O][SiF_4] + \cdots \qquad \text{(II)}$$

wobei, da ja bereits Gleichung (I) ganz gute Konstanten liefert, $k_1 \sim k_2 \sim k_3$.

In den folgenden Versuchen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in Grad Celsius, Quarz I, Quarz II, Magnesium,

Hartglas, die verschiedenen Reaktionsgefässe aus Quarz, Magnesium, Hartglas usw. O/V = Oberfläche/Volumen. F_2O, O_2, N_2, Ar usw. geben den Druck der an der Reaktion teilnehmenden Gase in Millimetern Quecksilber bei Versuchstemperatur an. P_{total} ist der Gesamtdruck, t die Zeit in Minuten, $\Delta p/\Delta t_{exp}$ die experimentell gefundene Geschwindigkeit, $\Delta p/\Delta t_{ber}$ die nach Gleichung (II) berechnete Geschwindigkeit, wobei k_1, k_2, k_3 ... aus späteren Messungen gewonnene Konstanten sind. Hierüber folgt noch Genaueres.

Nr. 52. $T = 250·3°$ C. Quarz I.
$P_{F_2O} = 139·4$ mm. $P_{O_2} = 35·6$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	139·4	—	—
12·0	131·8	3·2	3·1
27·5	123·2	2·8	2·9
45·2	113·6	2·7	2·8
64·0	104·6	2·4	2·6
86·5	94·6	2·2	2·4
112·1	83·8	2·1	2·2
138·0	71·8	2·3	2·0
164·2	62·8	1·7	1·8
192·7	53·4	1·6	1·6
224·8	44·2	1·4	1·3
256·7	37·6	1·0	1·1
295·4	29·8	1·0	0·95

Nr. 16. $T = 250·3°$ C. Quarz I.
$P_{F_2O} = 95·8$ mm. $P_{O_2} = 9·5$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	95·8	—	—
32·3	87·6	1·3	1·3
62·5	80·0	1·3	1·2
98·9	71·4	1·2	1·1
134·9	63·2	1·1	1·0
173·8	54·6	1·1	0·91
217·5	47·2	0·85	0·82
273·0	38·6	0·79	0·71
330·5	30·8	0·68	0·59
401·4	23·0	0·55	0·46

Nr. 81. $T = 250·3°$ C. Quarz I. $P_{F_2O} = 167·6$ mm. $P_{O_2} = 40·8$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	167·6	—	—
11·0	157·2	4·7	4·4
24·3	146·4	4·1	4·2
37·0	137·2	3·6	4·0
51·7	126·6	3·6	3·8
71·7	113·8	3·2	3·5
92·5	100·6	3·2	3·2
115·0	88·2	2·8	2·9
139·3	76·4	2·4	2·6
167·9	63·4	2·3	2·3
198·0	51·6	2·0	1·9
235·2	39·6	1·6	1·5

Aus der Übereinstimmung der berechneten mit der gemessenen Geschwindigkeit folgt die Richtigkeit der Gleichungen (I) und (II). $k_{1(F_2O)}$, das ist die Konstante für den reinen F_2O-Zerfall ohne Gegenwart fremder Gase, wurde aus Versuchen mit hochkonzentriertem Fluoroxyd erhalten. Als Mittelwert für 250° C ergab sich $K_{p\,250} = 1·27 \cdot 10^{-5}$. Die eigentliche Zerfallskonstante ist doppelt so gross. Umgerechnet auf Mol/Liter und Sekunden ergibt sich $k_c = 1·40 \cdot 10^{-2}$ Liter · Mol^{-1} sec^{-1}.

B. Der Einfluss der Oberfläche und des Gefässmaterials.

Es sollte nun festgestellt werden, ob die Reaktion homogen ist oder nicht. Zu dem Zweck musste das Verhältnis O/V und das Gefässmaterial geändert werden. Zunächst wurde ein Quarzgefäss mit grosser Oberfläche benutzt. Es war in Form eines DEWAR-Gefässes gebaut. Seinen Querschnitt zeigt Fig. 2.

Nr. 71. $T = 250\cdot3°$ C. Quarz I. $P_{F_2O} = 246\cdot2$ mm. $P_{O_2} = 38\cdot6$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp}\cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber}\cdot 10$
0	246·2	—	—
9·7	229·2	8·8	8·8
21·1	209·8	8·5	8·3
32·2	192·6	7·7	7·8
42·9	176·0	7·8	7·4
54·0	160·4	7·0	6·9
68·0	142·2	6·5	6·3
83·0	124·6	5·9	5·7
101·2	105·2	5·3	5·0
119·8	88·2	4·6	4·3
144·7	69·8	3·7	3·6
183·2	47·8	2·9	2·8
218·1	33·6	2·0	2·0
250·2	24·6	1·4	1·4

Nr. 65. $T = 250\cdot2°$ C. Quarz II. $P_{F_2O} = 117\cdot6$ mm. $P_{O_2} = 36\cdot1$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp}\cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber}\cdot 10$
0	117·6	—	—
15·0	110·4	2·4	2·2
30·3	103·6	2·2	2·1
57·4	92·4	2·1	2·0
86·0	81·6	1·9	1·9
117·3	71·2	1·7	1·7
155·8	58·8	1·6	1·5
197·5	48·4	1·2	1·2
243·7	39·2	1·0	1·0
295·0	31·2	0·78	0·85

Bei der Berechnung der Versuche wurde die gleiche Konstante wie im Quarzgefäss I benutzt. Die gute Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte zeigt eindeutig, dass die Zerfallsgeschwindigkeit durch Vergrössern der Oberfläche nicht beeinflusst wird. Es kann also bereits mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass die Reaktion homogen ist. Mit Sicherheit kann man dies behaupten, wenn auch Gefässe aus anderem Material die gleiche Geschwindigkeit ergeben.



Fig. 2. Querschnitt durch Quarzgef. II. $V = 195$ cm³; $O/V = 3\cdot5$ cm^{-1}.

Es wurde zunächst ein dem Quarzgefäss I analog gebautes aus Hartglas benutzt. Hierbei traten nun einige Komplikationen auf. Es stimmte nämlich der durch Analyse des Pipetteninhaltes erhaltene „F_2O-Wert" nicht mehr mit dem aus der Enddruckbestimmung erhaltenen überein. Der letztere war stets beträchtlich niedriger als der erstere. Ein Teil des Fluors war mit dem Glas unter Bildung fester Silicofluoride in Reaktion getreten, so dass man einen zu geringen Druckanstieg erhielt.

Diese fluorverbrauchende Reaktion scheint aber im wesentlichen erst beim Hochheizen einzusetzen. Man kann nämlich die Geschwindigkeit mit der alten Konstante ganz gut darstellen, wenn man die gemessene Geschwindigkeit aber den aus der Analyse der Gaspipette erhaltenen „F_2O-Wert" für die Oxydkonzentration nimmt. Lediglich gegen Ende der Reaktion ist die gefundene Geschwindigkeit erheblich kleiner als die berechnete. Das ist aber nach dem vorhergehenden verständlich.

Nr. 35. $T = 251·0°$ C. Hartglas. $P_{F_2O} = 115·9$ mm. $P_{O_2} = 0·0$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	115·9	—	—
24·4	109·5	1·3	1·8
54·2	100·9	1·4	1·7
84·5	93·3	1·3	1·6
119·5	84·5	1·3	1·5
158·0	76·3	1·1	1·4
202·0	68·1	0·93	1·3
248·0	60·1	0·87	1·2
304·1	51·1	0·80	1·1
364·5	44·3	0·56	0·95
400·0	41·7	0·37	0·86

Nr. 30. $T = 251·0°$ C. Hartglas. $P_{F_2O} = 131·0$ mm. $P_{O_2} = 22·2$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	131·0	—	—
11·3	125·4	2·4	2·7
24·8	119·2	2·3	2·6
39·3	113·0	2·1	2·5
55·6	105·4	2·3	2·4
73·2	98·6	1·9	2·3
92·8	91·0	1·9	2·2
119·0	81·0	1·9	2·0
143·1	73·4	1·6	1·8
166·1	66·0	1·6	1·7
190·0	58·8	1·3	1·5
214·6	52·2	1·3	1·4
242·3	45·2	1·3	1·3
269·3	39·2	1·1	1·1
301·0	33·4	0·92	1·0
335·6	27·8	0·81	0·82
373·3	24·2	0·48	0·70

Nr. 31. $T = 251·0°$ C. Hartglas. $P_{F_2O} = 146·0$ mm. $P_{O_2} = 22·5$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	146·0	—	—
12·7	138·6	2·9	3·3
26·9	130·2	3·0	3·1
42·5	122·0	2·6	3·0
60·0	111·8	2·9	2·9
76·6	103·6	2·5	2·7
95·8	95·2	2·2	2·5
117·3	85·2	2·3	2·3
137·5	76·2	2·2	2·2
157·5	69·2	1·7	2·0
180·0	60·4	1·9	1·8
202·2	53·4	1·6	1·6
226·8	46·0	1·5	1·4
252·2	39·8	1·2	1·2
279·0	34·8	0·97	1·1
306·5	30·4	0·80	0·96
338·2	26·0	0·69	0·84

Wir haben ferner das Gefäss mit Hartglasröhren gefüllt und so das Verhältnis O/V auf das Zehnfache erhöht. Die sich ergebenden

Geschwindigkeitskonstanten der Versuche in diesem Gefäss streuen aber aus dem oben angegebenen Grunde zu sehr um sich gut auswerten zu lassen.

Es sollten nunmehr Versuche in einem Metallgefäss gemacht werden. Wir probierten zuerst solche aus Kupfer und Silber aus. Beide Metalle sind ja bekanntlich bei Zimmertemperatur, wenn sie sich einmal mit einer Fluoridschicht überzogen haben, sehr geeignet zum Arbeiten mit Fluor. Für unsere Versuche fiel dies Material aber aus. Selbst nach tagelangem Fluorieren wurde nämlich bei der hohen Versuchstemperatur noch Fluor adsorbiert, so dass keine vernünftigen Messungen gemacht werden konnten. Wir versuchten es nun mit Magnesium, das uns von der I. G. in Bitterfeld geliefert wurde. Die Magnesiumgefässe bewährten sich ausserordentlich. Das Reaktionsgefäss ähnelt „Quarz I", hatte aber einen etwas geringeren Inhalt ($V = 185.0$ cm³). Hergestellt wurde es aus einer massiven Stange, die innen ausgebohrt wurde. Der Boden aus Magnesium wurde dann angeschweisst. Der Kopf des Gefässes wurde abgedreht und eine Magnesiumkapillare mit Konusdichtung aufgeschraubt. Das *Mg*-Gefäss befand sich in einem mit hochsiedendem Öl gefüllten Glaszylinder, um es vor den Einwirkungen des Metallbades zu schützen.

Nr. 100. $T = 260.3°$ C, *Mg*-Gefäss. $P_{F_2O} = 65.6$ mm, $P_{O_2} = 85.7$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	65.6	—	—
17.5	57.2	2.4	2.5
38.4	49.2	2.0	2.2
60.2	41.6	1.7	1.9
82.5	33.8	1.7	1.6
108.3	26.6	1.4	1.3
139.2	20.0	1.1	1.0
172.8	14.6	0.80	0.79

Nr. 101. $T = 260.3°$ C, *Mg*-Gefäss. $P_{F_2O} = 80.8$ mm, $P_{O_2} = 37.1$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	80.8	—	—
17.8	72.6	2.3	2.4
38.3	63.2	2.3	2.2
61.4	54.0	2.0	2.0
87.6	44.8	1.8	1.7
118.8	35.6	1.5	1.4
151.4	27.8	1.2	1.2
187.9	20.8	1.0	0.92
230.7	14.8	0.70	0.68

Die Messungen wurden bei 260° C ausgeführt. Es wurde mit den gleichen Konstanten gerechnet, die für „Quarz I und II" bei 260° gelten (siehe nächstes Kapitel).

Da nunmehr gezeigt ist, dass weder das Verhältnis O/V noch das Gefässmaterial von Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind, ist bewiesen, dass die untersuchte Reaktion eine h o m o g e n e G a s r e a k t i o n ist.

Es seien noch einige Versuche erwähnt, die in einem platinierten Quarzgefäss ausgeführt wurden. Zunächst sei hierzu bemerkt, dass es uns nicht gelungen ist, auf dem Quarz eine gleichmässige Platinschicht anzubringen. Als wir das Gefäss nach den Versuchen herausnahmen, befand sich am Boden ein graues Pulver, das einen grossen Teil des Wandbelages enthielt. Immerhin war aber noch ein grosser Teil der Wand platiniert und wohl auch durch die Vorbehandlung besonders präpariert.

Nr. 96.

$T = 261·3°$ C, Plat.-Quarzgefäss.

$P_{F_2O} = 100·0$ mm, $P_{O_2} = 12·0$ mm.

t	P_{F_2O}	k_p
0	100·0	—
5·7	89·6	8·4
11·9	79·2	8·4
17·6	70·8	8·0
23·8	61·6	8·7
31·9	51·2	8·5
40·7	41·4	8·7
51·8	31·4	8·6
64·7	22·0	9·2
81·8	13·8	8·7
105·1	6·8	9·4

$k_{mittel} = 8·65$

Nr. 94.

$T = 271·3°$ C, Plat.-Quarzgefäss.

$P_{F_2O} = 97·4$ mm, $P_{O_2} = 13·9$ mm.

t	P_{F_2O}	k_p
0	97·4	—
3·2	85·6	—
6·0	73·8	22·1
9·5	60·6	22·2
13·0	50·2	20·0
17·1	39·6	20·9
21·7	29·6	22·2
27·6	20·2	21·7
35·4	11·8	22·2
52·2	3·4	21·1

$k_{mittel} = 21·5$

Nr. 98.

$T = 261·3°$ C, Plat.-Quarzgefäss. $P_{F_2O} = 104·8$ mm, $P_{O_2} = 8·6$ mm.

t	P_{F_2O}	k_p
0	104·8	—
5·9	94·8	8·0
11·7	83·6	8·33
18·3	73·4	8·0

Es wurden 407·7 mm O_2 zugegeben. $P_{[O_2]} = 436·5$ mm.

t	P_{F_2O}	k_p
0	64·4	—
2·8	56·0	5·0
7·5	44·2	4·8
13·1	33·0	5·1
17·8	25·2	5·3
22·9	18·0	6·1
30·4	11·8	5·1
47·3	4·8	4·7
71·3	2·2	

$k_{mittel} = 5·2$

Für 260° war k ungefähr 2·9mal so gross wie das übliche bei 260°, für 270° 3·4mal so gross. Zusatz grosser Mengen von Sauerstoff erniedrigt k. Man kann dieses nun so deuten, dass durch die platinierte

Wand ein katalytischer Zerfall hervorgerufen wird. Dies ist aber nicht sehr wahrscheinlich, da dann die Konstante zweiter Ordnung nur schwer verständlich ist. Wir halten es eher für möglich, dass irgendwelche Spaltprodukte des F_2O, die beim Zerfall entstehen und die in den andern Gefässen durch Diffusion an die Wand verschwinden, hier durch Reaktion mit weiteren F_2O-Molekülen[1]) den 3 bis 4 mal grösseren Zerfall bedingen. Die platinierte Wand müsste dann im Gegensatz zur nicht platinierten diese Spaltprodukte zum grossen Teil reflektieren. Das Absinken der Konstanten bei Druckerhöhung würde durch Rekombination der Spaltprodukte im Dreierstoss zu deuten sein. Etwas absolut Sicheres lässt sich jedoch nicht angeben. Wir möchten deshalb dieser Deutung keine allzu grosse Bedeutung beilegen.

C. Der Einfluss der Zusatzgase He, Ar, O_2, N_2, F_2, SiF_4.

Von grossem Interesse war es, den Einfluss der Fremdgase kennen zu lernen, da man hieraus Schlüsse über den Mechanismus der Reaktion und die Übertragungswahrscheinlichkeit von kinetischer in Schwingungsenergie ziehen kann.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass verschiedene Mengen von Fremdgas zum F_2O zugesetzt wurden, und zwar entweder gleich zu Beginn der Reaktion oder erst, nachdem einige Ablesungen gemacht waren.

Nr. 64. $T = 250·4°$ C, Quarz II $P_{F_2O} = 109·8$ mm, $P_{O_2} = 7·3$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	109·8	—	—
23·0	101·6	1·77	1·6
47·3	93·8	1·6	1·5
74·3	84·4	1·7	1·4
Es wurden 108·8 mm O_2 zugegeben; $P_{[O_2]} = 221·0$ mm.			
0	80·0	—	—
12·5	72·0	3·4	3·2
29·2	62·6	2·8	2·8
49·7	51·4	2·7	2·4
70·8	42·2	2·2	2·0
93·7	33·6	1·0	1·6
120·3	25·8	1·5	1·3
157·0	18·6	0·98	0·98
202·7	12·4	0·68	0·70

[1]) Beim photochemischen Cl_2O-Zerfall z. B. bedingen Cl-Atome und ClO-Radikale eine Quantenausbeute von 3·5 bei Zimmertemperatur (siehe Finkelnburg, Schumacher und Stieger, Z. physikal. Ch. (B) 15, 127. 1931).

Nr. 12. $T = 250·3°$ C, Quarz I. $P_{F_2O} = 63·2$ mm, $P_{SiF_4} = 14·2$ mm, $P_{O_2} = 353·5$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	63·2	—	—
13·0	53·6	3·3	3·2
33·4	44·4	2·5	2·7
53·5	35·8	2·1	2·3
81·5	26·6	1·7	1·8
109·7	20·2	1·1	1·4
150·8	14·6	0·76	1·0
204·0	8·6	0·58	0·68

Nr. 13. $T = 250·6°$ C, Quarz I. $P_{F_2O} = 141·2$ mm, $P_{O_2} = 69·7$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	141·2	—	—
14·2	131·4	3·5	3·8
28·3	123·0	3·0	3·6
43·7	114·2	2·9	3·4
61·7	104·0	2·8	3·2
80·0	94·6	2·5	3·0
99·2	86·0	2·2	2·8
120·3	75·6	2·4	2·9
144·7	67·0	1·8	2·3
172·7	57·2	1·8	2·0
201·1	48·6	1·5	1·7
229·7	40·8	1·4	1·5

Für $k_{p(O_2)}$ bei 250° C erhält man als Mittelwert: $k_{p(O_2)} = 1·25 \cdot 10^{-5}$.

Nr. 19. $T = 250·8°$ C, Quarz I. $P_{F_2O} = 61·4$ mm, $P_{N_2} = 295·0$ mm, $P_{SiF_4} = 9·2$ mm, $P_{O_2} = 28·6$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	61·4	—	—
12·1	55·2	2·6	3·05
27·9	47·4	2·5	2·72
47·8	38·6	2·2	2·3
72·7	30·8	1·6	1·8
104·4	23·4	1·2	1·5
143·4	16·6	0·87	1·1

Nr. 61. $T = 250·0°$ C, Quarz II. $P_{F_2O} = 80·0$ mm, $P_{SiF_4} = 11·1$ mm, $P_{N_2} = 189·9$ mm, $P_{O_2} = 35·4$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	80·0	—	—
10·7	73·8	2·9	3·0
31·9	62·8	2·6	2·7
52·2	52·6	2·5	2·3
77·1	42·8	2·0	1·9
108·7	33·0	1·5	1·6
148·2	26·2	0·86	1·2
196·7	18·0	0·84	0·86

Für $k_{p(N_2)}$ erhält man bei 250° C: $k_{p(N_2)} = 1·25 \cdot 10^{-5}$.

Nr. 89. $T = 260·0°$ C, Quarz I. $P_{F_2O} = 122·0$ mm, $P_{O_2} = 6·5$ mm, $P_{SiF_2} = 406·5$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	122·0	—	—
2·7	113·8	15·2	15·2
6·2	104·6	13·2	14·2
10·4	94·2	12·4	13·0
14·7	85·0	10·7	12·0
20·0	73·6	10·7	10·5
24·9	65·2	8·6	9·3
31·3	55·4	7·7	8·1
39·0	46·6	5·7	6·9
46·8	37·2	6·0	5·7
57·8	28·8	3·8	5·0

Nr. 90. $T = 260·0°$ C, Quarz I. $P_{F_2O} = 127·6$ mm, $P_{SiF_4} = 377·0$ mm, $P_{O_2} = 5·8$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	127·6	—	—
3·8	116·6	14·5	15·2
7·8	105·0	14·5	13·9
13·6	91·4	11·7	12·4
19·4	79·8	10·0	10·9
25·1	69·2	9·3	9·6
31·8	59·2	7·6	8·4
39·9	47·6	7·0	7·0
50·8	37·6	4·6	5·6

Für 260° C erhält man $k_{p(SiF_4)} = 2·29 \cdot 10^{-5}$.

Nr. 67. $T = 250·3°$ C, Quarz II.
$P_{F_2O} = 56·6$ mm, $P_{He} = 277·5$ mm,
$P_{SiF_4} = 12·4$ mm, $P_{O_2} = 63·8$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	56·6	—	—
13·2	50·6	2·3	2·22
33·6	43·0	1·9	2·0
57·9	35·0	1·6	1·6
89·2	26·8	1·3	1·3
130·2	18·8	0·98	0·99
179·3	12·8	0·61	0·69

Nr. 84. $T = 250·2°$ C, Quarz I.
$P_{F_2O} = 74·4$ mm, $P_{He} = 533·7$ mm,
$P_{SiF_4} = 13·0$ mm, $P_{O_2} = 55·0$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	74·4	—	—
9·6	65·6	4·6	4·5
22·0	57·8	3·2	4·0
38·7	46·6	3·4	3·4
57·1	38·2	2·3	2·8
82·8	29·0	1·8	2·2
115·1	19·6	1·5	1·6
157·6	12·4	0·85	1·1

Als Mittelwert für $k_{p(He)}$ bei 250° C ergibt sich: $k_{p(He)} = 0·87 \cdot 10^{-5}$.

Nr. 108. $T = 250·2°$ C, Quarz I.
$P_{F_2O} = 87·8$ mm, $P_{Ar} = 370·0$ mm, $P_{O_2} = 19·1$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	87·8	—	—
11·5	80·4	3·2	2·9
26·2	74·2	2·1	2·8
44·2	66·4	2·2	2·5
63·4	56·8	2·5	2·2
84·4	48·8	1·9	1·9
108·3	40·6	1·7	1·6
140·5	31·8	1·4	1·3
173·9	24·4	1·1	1·0

Für 250° C erhält man $k_{p(Ar)} = 0·55 \cdot 10^{-5}$.

Aus den Versuchen im Magnesiumgefäss, bei denen naturgemäss das gebildete Fluor erhalten bleibt folgt, dass $k_{F_2} = k_{O_2} = 2·85 \cdot 10^{-2}$ · Liter · Mol^{-1} · sec^{-1} bei 260° C.

D. Der Temperaturkoeffizient.

Um den Temperaturkoeffizienten und hieraus die Aktivierungswärme der Reaktion kennen zu lernen, wurden zahlreiche Versuche bei 250°, 260° und 270° ausgeführt, und zwar in verschiedenen Gefässen mit und ohne Zusatzgase. Einige der Versuche seien angeführt.

Nr. 53. $T = 261·3°$ C, Quarz I.
$P_{F_2O} = 100·2$ mm, $P_{O_2} = 31·4$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	100·2	—	—
26·3	84·0	3·1	3·4
39·3	76·4	2·9	3·2
54·3	68·2	2·7	2·9
70·0	60·4	2·5	2·7
87·3	52·4	2·3	2·4
108·2	44·0	2·0	2·1
131·8	36·2	1·7	1·8
160·4	27·8	1·5	1·5
193·7	20·4	1·1	0·94

Nr. 62. $T = 259·7°$ C, Quarz II.
$P_{F_2O} = 104·2$ mm, $P_{O_2} = 12·0$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{exp} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{ber} \cdot 10$
0	104·2	—	—
12·2	96·8	3·0	3·0
26·4	88·2	3·0	2·9
42·9	79·0	2·8	2·7
63·2	68·8	2·5	2·5
90·7	56·2	2·4	2·2
121·4	44·2	2·0	1·8
154·9	33·4	1·6	1·5

Nr. 109. $T = 260{\cdot}2°$ C, Quarz I. $P_{F_2O} = 84{\cdot}9$ mm, $P_{Ar} = 500{\cdot}0$ mm, $P_{O_2} = 41{\cdot}3$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{\text{exp}} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{\text{ber}} \cdot 10$
0	84·0	—	—
5·5	76·0	7·3	7·2
12·9	66·8	6·2	6·5
22·8	57·0	5·0	5·7
35·0	44·6	5·1	4·7
48·9	35·0	3·5	3·8
68·8	25·6	2·4	2·9
92·0	16·8	1·9	2·0

Nr. 76. $T = 260{\cdot}3°$ C, Quarz II. $P_{F_2O} = 86{\cdot}0$ mm, $P_{O_2} = 162{\cdot}8$ mm, $P_{SiF_4} = 17{\cdot}8$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{\text{exp}} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{\text{ber}} \cdot 10$
0	86·0	—	—
7·0	76·2	7·0	5·8
16·1	66·0	6·5	5·1
26·4	56·4	4·7	4·5
39·0	45·6	4·3	3·8
54·3	35·2	3·4	3·0
74·8	25·6	2·3	2·3
99·8	16·4	1·8	1·6
127·6	10·4	1·1	1·1

Nr. 56. $T = 271{\cdot}3°$ C, Quarz I. $P_{F_2O} = 93{,}6$ mm, $P_{O_2} = 17{\cdot}1$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{\text{exp}} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{\text{ber}} \cdot 10$
0	93·6	—	—
6·6	86·2	5·6	5·5
14·2	78·2	5·3	5·2
22·7	69·8	4·9	4·8
31·4	62·4	4·3	4·3
42·5	53·2	4·1	3·9
52·5	46·2	3·5	3·5
64·6	38·8	3·1	3·0
80·1	30·4	2·7	2·5
98·8	23·0	2·0	2·0

Nr. 63. $T = 271{\cdot}3°$ C, Quarz II. $P_{F_2O} = 103{\cdot}2$ mm, $P_{O_2} = 7{\cdot}7$ mm.

t	P_{F_2O}	$\Delta p/\Delta t_{\text{exp}} \cdot 10$	$\Delta p/\Delta t_{\text{ber}} \cdot 10$
0	103·2	—	—
6·7	94·8	6·3	6·1
15·0	85·8	5·4	5·6
25·9	74·0	5·4	5·2
37·7	64·0	4·2	4·6
53·2	51·4	4·1	4·0
68·5	40·0	3·7	3·4
93·6	31·0	3·0	2·7
99·5	24·0	2·2	2·1

Es zeigt sich aus diesen Versuchen, dass der Temperaturkoeffizient in allen Gefässen der gleiche ist, dass ferner k_1, k_2, k_3 die Konstanten für die verschiedenen Zusatzgase, alle den gleichen Temperaturverlauf zeigen. Die Mittelwerte der Konstanten umgerechnet in Liter · Mol^{-1} · sec^{-1} gibt folgende Tabelle 1 wieder.

Tabelle 1.

k_c		250°	260°	270°
k_{F_2O}	Quarz 1	$1{\cdot}40 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}85 \cdot 10^{-2}$	$5{\cdot}70 \cdot 10^{-2}$
k_{F_2O}	Quarz 2	$1{\cdot}39 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}86 \cdot 10^{-2}$	$5{\cdot}71 \cdot 10^{-2}$
k_{F_2O}	*Mg* gef.	—	$2{\cdot}87 \cdot 10^{-2}$	—
k_{O_2}		$1{\cdot}34 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}80 \cdot 10^{-2}$	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$
k_{N_2}		$1{\cdot}34 \cdot 10^{-2}$	—	—
k_{F_2}		—	$2{\cdot}83 \cdot 10^{-2}$	—
k_{He}		$0{\cdot}95 \cdot 10^{-2}$	—	—
k_{Ar}		$0{\cdot}60 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}22 \cdot 10^{-2}$	—
k_{SiF_4}		$1{\cdot}21 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}48 \cdot 10^{-2}$	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$

— Bedeutet, dass mit dem betreffenden Gas bei dieser Temperatur keine Messungen ausgeführt wurden.

Für den Temperaturkoeffizienten ergibt sich hieraus ein Wert von $2{\cdot}0 \pm 0{\cdot}1$ bei 10° Temperaturerhöhung. Um die der Reaktion ent-

sprechende Aktivierungsenergie (q) zu berechnen, kann man die gewöhnliche Gleichung von ARRHENIUS $\frac{d \ln k}{dt} = \frac{q}{RT^2}$ nicht anwenden. Die Geschwindigkeitskonstante unserer Reaktion wird nämlich nicht durch den Ausdruck $k = Z \cdot e^{\frac{-q}{RT}}$ dargestellt, in dem Z die gewöhnliche gaskinetische Stosszahl ist, sondern wie später noch näher erläutert wird, durch die Gleichung: $k = Z \cdot e^{\frac{-q}{RT}} \cdot \left(\frac{q}{RT}\right)^{s-1} \cdot \frac{1}{(s-1)!}$.

Mit Berücksichtigung, dass die Stosszahl Z proportional $T^{1/2}$ ist, erhält man für die Aktivierungswärme $q: q = q_0 + (s - {}^3/_2) \cdot RT$. q_0 ist der Wert, der sich bei Anwendung der einfachen ARRHENIUS-Gleichung ergibt, s die Anzahl der inneren Freiheitsgrade ist gleich 3. Für 533° C erhält man dann $q = (39{\cdot}0 + 1{\cdot}6)$ kcal $\pm 3 = 40{\cdot}6 \pm 3$ kcal.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse liefern den eindeutigen Beweis dafür, dass der F_2O-Zerfall eine homogene Gasreaktion ist, die nach der Gleichung verläuft:

$$-\frac{d[F_2O]}{dt} = k_1[F_2O] + k_2[F_2O] \cdot [O_2] + k_3[F_2O] \cdot [SiF_4] + \cdots k_x[F_2O] \cdot [X].$$

Hierin sind die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten $k_1 \ldots kx$ zwar voneinander verschieden, aber doch von der gleichen Grössenordnung; sie zeigen ferner die gleiche Temperaturabhängigkeit.

Die Gleichung führt zu dem hochinteressanten Ergebnis, dass das F_2O nach Stoss mit irgendeinem Molekül, wie z. B. O_2, N_2, oder auch mit einem Edelgas, zerfällt. Die einzig mögliche Deutung dieses Vorganges ist die, dass das F_2O monomolekular zerfällt, dass aber die Lebensdauer der angeregten Fluoroxydmoleküle so gering ist, dass unter den Versuchsbedingungen die Zerfallsgeschwindigkeit durch die Aktivierungsgeschwindigkeit der zum Zerfall notwendigen angeregten Moleküle bedingt ist. Letztere ist es auch, die wir messen. Hierdurch wird bewirkt, dass wir trotz des eigentlichen monomolekularen Zerfalls eine Geschwindigkeitsgleichung erhalten, die von der zweiten Ordnung ist.

Auf die elementare Theorie der monomolekularen Reaktionen soll hier nicht näher eingegangen werden, da es eine genügende Anzahl von Zusammenfassungen hierüber gibt[1]). Es soll jedoch betont werden, dass es zwar stets gelungen ist, wenigstens sobald man sich

---

[1]) Z. B.: L. S. KASSEL, The Kinetics of homogeneous Gas Reactions. New York 1931.

die nötige Mühe gegeben hat, bei allen monomolekularen Reaktionen in das Gebiet zu gelangen, in dem die Geschwindigkeitskonstante abzufallen beginnt[1]), dass es aber bisher noch keinen Fall gibt, bei dem man bis zum bimolekularen Teil der Reaktion vorgedrungen wäre. Dieses Gebiet, das von der hier beschriebenen Arbeit erfasst wird, ist gerade von besonderem theoretischem Interesse.

Es soll zunächst die experimentell gemessene Geschwindigkeit mit der theoretisch zu erwartenden verglichen werden. Aus den Versuchen erhält man für die Geschwindigkeitskonstante bei 260° C $k_c = 2{\cdot}85 \cdot 10^{-2} \cdot$ Liter $\cdot$ Mol$^{-1} \cdot$ sec^{-1}. Nimmt man an, dass ein angeregtes F_2O-Molekül bei jedem Stoss mit einem anderen Molekül desaktiviert wird, so kann man, da für das thermische Gleichgewicht die Anzahl der Moleküle mit einer bestimmten Energie bekannt ist, die Geschwindigkeit der Desaktivierung angeben. Für den Gleichgewichtszustand muss diese natürlich gleich der Aktivierungsgeschwindigkeit sein. Für den Fall, dass jedes angeregte Molekül zerfällt, erhält man so den grösstmöglichen Wert für die Zerfallsgeschwindigkeit.

Es ist $k_{\text{ber}} = Z \cdot \left(e^{\frac{-Q}{RT}}\right)^{s-1} \cdot \frac{1}{(s-1)!}$.

Hierbei ist Z die Stosszahl $= 2\, v_1 v_2 \sigma_{12}^2 \left(\frac{2\pi \cdot kT}{\mu}\right)^{1/2}$, q die Aktivierungsenergie und s die Anzahl der inneren Freiheitsgrade. Für den F_2O-Zerfall ist $q = 40{\cdot}6$ kcal, $s = 3$, $T = 533°$ K, $\frac{1}{\mu} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2} = \frac{1}{27}$, σ der Moleküldurchmesser $= 4{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Stosszahl Z ist dann $2{\cdot}6 \cdot 10^{11}$ sec^{-1} und der Bruchteil der Moleküle mit einer Energie grösser als q ist gleich $10^{-13{\cdot}80}$, also $k_{\text{ber}} = 4{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$. Vergleicht man diesen Wert mit k_{exp}, so findet man, dass die Anzahl der wirklich zerfallenden Moleküle etwa 6 bis 7 mal grösser ist als man nach obiger Rechnung erwarten sollte. Dieser Faktor liegt jedoch noch weit ausserhalb der Fehlergrenze für den Temperaturkoeffizienten bzw. für q, das ja weitgehend bestimmend für die Grösse von k_{ber} ist. Man könnte schliesslich für den F_2O-Zerfall eine Kette annehmen, doch spricht die ganze Art der Versuche zum mindesten gegen eine solche mit grösserer Gliederzahl[2]).

[1]) Eine Ausnahme macht das von RAMSPERGER untersuchte Azoisopropan, das, soweit man es gemessen hat, keinen Abfall der Konstanten zeigt. Das Molekül ist jedoch so komplex, dass auch nach der Theorie erst bei sehr tiefen Drucken, bei denen man noch nicht gemessen hat, ein Absinken der Konstanten eintreten sollte.
[2]) Es ist jedoch durchaus möglich, dass etwa beim Primärprozess entstehendes F

Wir kommen somit zu dem Resultat, dass bei **jedem Stoss vollständiger Energieausgleich statthat, und dass jedes mit der nötigen Energie behaftete Molekül zerfällt.**

Von den übrigen Molekülarten, die monomolekularen Zerfall zeigen, braucht man lediglich beim N_2O_5 Energieausgleich bei jedem Stoss zu verlangen. Bei den anderen Reaktionen kommt man stets mit einem kleinen Bruchteil der Stösse aus. Beim N_2O z. B. das von VOLMER[1]) und Mitarbeitern eingehend untersucht ist, soll nur jedes 150. bis 200. angeregte Molekül zerfallen.

Man hat jedoch bei fast allen diesen Fällen dadurch, dass man die Anzahl der angeregten Freiheitsgrade erniedrigt, die Möglichkeit, den Faktor für die Stossausbeute zu vergrössern.

Interessant ist der Einfluss der Zusatzgase. Man kann hieraus Rückschlüsse ziehen auf die Übertragung und Umwandlung von kinetischer in Schwingungsenergie. In der folgenden Tabelle 2 stehen in der ersten Zeile die Reaktionskonstanten der einzelnen Gase bezogen auf $k_{F_2O}=1$. Um aus diesen Konstanten auf die Stossausbeute schliessen zu können, muss noch auf die verschiedenen Durchmesser und Massen umgerechnet werden. Die Durchmesser, von denen einige willkürlich gewählt sind (F_2O und SiF_4) stammen zum grossen Teil aus der Arbeit von K. WOHL[2]). Sie sind in Zeile 2 der Tabelle 2 angegeben. In Zeile 3 stehen die Stossausbeuten (s) bezogen auf $F_2O=1$. Da angenommen ist, dass beim F_2O jeder Stoss erfolgreich ist, so geben die s die direkten Stossausbeuten an.

$$\text{Stossausbeute} = \frac{\text{Geschwindigkeitskonstante}}{\text{Stosszahl}}.$$

Tabelle 2.

	F_2O	O_2	N_2	F_2	SiF_4	He	Ar
k	1·0	0·96	0·96	0·99	0·87	0·68	0·43
d	4·5	3·2	3·5	3·5	5·0	2·6	3·3
s	1·0	1·13	1·01	1·13	0·88	0·40	0·52.

Man ersieht aus den s-Werten, dass die Aktivierungswahrscheinlichkeit für F_2O, O, N_2, F_2 und SiF_4 auf etwa 10% übereinstimmen.

oder FO mit F_2O weiter reagiert, wie es z. B. analog beim photochemischen Cl_2O-Zerfall (FINKELNBURG, SCHUMACHER und STIEGER, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 127. 1931) der Fall ist. k_{exp} wäre dann ein kleines Vielfaches der statthabenden Primärprozesse. Die Anzahl dieser ist aber mit k_{ber} zu vergleichen. Die Übereinstimmung mit k_{ber} würde dann noch besser.

1) VOLMER und KUMMEROW, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 141. 1930. VOLMER und FRÖHLICH, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 85. 1932. VOLMER und BOGDAN, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 257. 1933. 2) K. WOHL, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 62. 1931.

Da die Durchmesser die man bei diesen Rechnungen einzusetzen hat, keineswegs genau bekannt sind, so hat es wenig Sinn aus derartig geringen Unterschieden in s, einen besonderen Gang herzuleiten.

Die Edelgase *He* und *Ar* haben eine etwas geringere Wirkung, sie ist um $^1/_2$ bis $^1/_3$ so gross wie die der mehratomigen Molekülgase, für das schwere Argon liegt s etwas höher als beim Helium.

Nach Volmer[1]) verhalten sich beim N_2O die Stossausbeuten von $N_2O : O_2 : N_2 : He : Ar = 1 : 0.23 : 0.24 : 0.66 : 0.12$. Abgesehen von den Absolutwerten, die, wie schon weiter oben angegeben, beim N_2O etwa 200mal kleiner sind, ist auch die Reihenfolge in der Wirkung der einzelnen Gase eine ganz andere wie bei uns. Man ersieht hieraus, dass es nicht möglich ist für einzelne Moleküle bestimmte Aktivierungswahrscheinlichkeiten für den Stoss mit anderen anzugeben, dass diese vielmehr massgebend von der inneren und äusseren Struktur der Stosspartner beeinflusst wird.

Aus unseren Messungen lässt sich die Lebensdauer der angeregten F_2O-Moleküle abschätzen. Unsere höchsten Versuchsdrucke betrugen etwa 800 mm Quecksilber. Unter diesen Bedingungen verlief die Reaktion noch vollkommen nach der 2. Ordnung. Die Stosszahl ist hier (800 mm Druck) etwa 10^{10} sec^{-1}. Da sich der monomolekulare Zerfall noch gar nicht bemerkbar macht, muss die Lebensdauer der angeregten F_2O-Moleküle also noch einige Grössenordnungen kleiner sein als die Zeit zwischen zwei Stössen. Man erhält also für die Lebensdauer τ einen Wert von $\tau < 10^{-12}$ sec. Das ist ein Wert, wie man ihn nach der Theorie für ein dreiatomiges Molekül erwarten soll, dessen Lebensdauer[2]) nicht durch irgendwelche Übergangsverbote vergrössert ist.

Als letztes bliebe noch übrig, festzustellen, in welche Produkte das F_2O dissoziiert. Für diesen Prozess stehen gemäss der Aktivierungsenergie etwa 40 kcal zur Verfügung. Ein Zerfall in $F+F+O$, der 115 kcal benötigt, kommt nicht in Frage. Die Dissoziation in F_2+O berechnet aus den heute bekannten thermischen Daten, braucht etwa 52 kcal[3]), doch ist die Zerfallswärme des F_2O nur sehr angenähert bekannt, so dass die Fehlergrenze für diesen Wert gross ist. Über den Zerfall in $F+FO$ lässt sich wenig aussagen. Für den Fall, dass das erste F-Atom ebenso schwer abdissoziiert wie das F vom FO,

[1]) M. Volmer und H. Fröhlich, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 89. 1932. [2]) G. Herzberg, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 68. 1932. [3]) A. Glissmann und H.-J. Schumacher, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 332. 1934.

benötigt man etwa 57 kcal. Es ist aber durchaus möglich, dass das erste Atom leichter entfernt werden kann, als das zweite. Aus unseren Versuchen lässt sich hierüber nichts aussagen. Doch halten wir den zweiten Prozess für wahrscheinlicher als den ersten. Es sind bereits Untersuchungen im Gange — das Ultrarotspektrum ist zwischen 1 und 27 μ aufgenommen worden, und die Zerfallswärme des F_2O soll neu bestimmt werden — die hierüber Klarheit schaffen sollen.

Zusammenfassung.

Der thermische Zerfall des F_2O wird bei 250°, 260° und 270° C in Glas-, Quarz- und Magnesiumgefässen eingehend untersucht.

Die Reaktion ist eine homogene Gasreaktion und verläuft nach der 2. Ordnung gemäss der Gleichung:

$$-\frac{d[F_2O]}{dt} = +\frac{2\,dp}{dt} = k_2[F_2O]^2 + k_2[F_2O][O_2] + k_3[F_2O][SiF_4] + k_2[F_2O][Z].$$

Hierbei bedeuten $[O_2]$ und $[SiF_4]$ die Konzentration von Sauerstoff bzw. Siliciumtetrafluorid, die durch Reaktion des beim Zerfall gebildeten Fluors mit dem Glas oder Quarz der Wand entstehen. Z ist ein zugesetztes Fremdgas. Im Magnesiumgefäss bleibt das gebildete Fluor erhalten.

Der Temperaturkoeffizient beträgt bei 250° bis 270° C $2{\cdot}0 \pm 0{\cdot}1$ pro 10°, entsprechend einer Aktivierungswärme von $40{\cdot}6 \pm 3$ kcal. Er ist für die verschiedenen Konstanten $k_1, k_2, k_3 \ldots$ der gleiche.

Der Zerfall des F_2O verläuft monomolekular, gemessen wird jedoch die Aktivierungsgeschwindigkeit der für den Zerfall nötigen Molekeln, also eine Reaktion 2. Ordnung.

Die Rechnung ergibt, dass bei Annahme von drei angeregten Freiheitsgraden bei annähernd jedem Stoss vollständiger Energieausgleich statthat.

Setzt man die Aktivierungswahrscheinlichkeit der stossenden F_2O-Molekeln gleich 1, so erhält man für die Zusatzgase folgende Werte:

$$F_2O : O_2 : N_2 : F_2 : SiF_4 : He : Ar = 1 : 1{\cdot}1 : 1{\cdot}0 : 1{\cdot}1 : 0{\cdot}88 : 0{\cdot}40 : 0{\cdot}52.$$

Für die Lebensdauer der angeregten F_2O-Moleküle, lässt sich ein Wert abschätzen von $\tau < 10^{-12}$ sec.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns den Ankauf einiger Apparate ermöglichte, sind wir zu grossem Dank verpflichtet.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität. Januar 1934.

Thermischer Zerfall von Acetaldehyd unter der Einwirkung verschiedener Katalysatoren.

Von

Hans Fromherz.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 1. 34.)

Hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung auf den thermischen Acetaldehydzerfall wurden folgende Stoffe systematisch untersucht: 1. Ammoniak, 2. Pyridin, 3. Cyan, 4. Cyanwasserstoff, 5. Schwefeldioxyd, 6. Schwefelwasserstoff, 7. Chlorwasserstoff, 8. Brom. Von diesen Stoffen erwiesen sich Ammoniak, Pyridin, Cyan, Cyanwasserstoff und Schwefeldioxyd als katalytisch inaktiv. Brom erwies sich als besonders aktiv, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff wirkten schwächer.

Hinshelwood und Clusius[1]) haben den thermischen Zerfall von Acetaldehyd in CH_4 und CO mit Jod als Katalysator untersucht. Im Anschluss daran schien es von Interesse, systematisch verschiedene andere Stoffe hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung auf den Aldehydzerfall zu prüfen und die Reaktionskinetik zu untersuchen.

1. Apparatur.

Die Reaktionen fanden in der üblichen Weise in einem Quarzgefäss statt, das in einem geeigneten Ofen auf verschiedene, mit einem Thermoelement (Platin, Platin-Rhodium) und Millivoltmeter auf 1° genau gemessene und auf $^1/_2$° bis 1° konstant gehaltene Tempera-

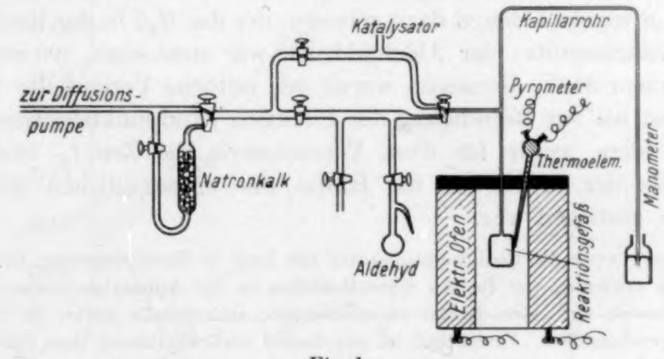


Fig. 1.

[1]) C. N. Hinshelwood, K. Clusius und G. Hadman, Pr. Roy. Soc. (A) 128, 88. 1930.

turen erhitzt werden konnte. Die Zerfallsreaktion wurde an einem angeschlossenen Quecksilbermanometer durch die Druckerhöhung im Reaktionsgefäss verfolgt. Einzelheiten der Messanordnung sind aus der Fig. 1 zu ersehen.

2. Versuch mit Schwefelwasserstoff.

a) Herstellung von H_2S und von Acetaldehyd.

Für die ersten Versuche wurde der Schwefelwasserstoff aus einem Kippschen Apparat entwickelt und unter Vorschaltung geeigneter Waschflaschen gereinigt; durch Verflüssigung in einem an die Apparatur angeschmolzenen Gasbehälter und Evakuierung des tiefgekühlten den festen Schwefelwasserstoff enthaltenden Behälters wurde er luft- und kohlensäurefrei gemacht. Um hinsichtlich der Reinheit des Schwefelwasserstoffes ganz sicher zu sein, wurde für weitere Versuche der Schwefelwasserstoff aus Aluminiumsulfid und Wasser hergestellt[1]) und sodann wie oben durch Verflüssigung weiter gereinigt. Die Ergebnisse mit diesem Schwefelwasserstoff stimmten vollkommen mit den ersten Versuchen überein.

Acetaldehyd (Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke) wurde durch Destillation fraktioniert und der Anteil, der zwischen 20·5° und 22° überging, für die Versuche verwendet.

Der Aldehyd wurde in eine durch einen Hahn verschlossene Vorratskugel gebracht und diese an die Apparatur angeschmolzen. Es wurde peinlich darauf gesehen, dass der Aldehyd vollständig luftfrei war. Zu diesem Zweck wurde der Aldehyd vor jeder grösseren Versuchsserie nach Kühlen mit fester Kohlensäure evakuiert.

b) Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom H_2S-Druck.

Der H_2S-Druck wurde von 0 bis 50 mm *Hg* variiert, und zwar in unsystematischer Reihenfolge, um systematische Fehler auszuschalten. Zum H_2S wurde Aldehyd dazu gelassen, der das H_2S in das Reaktionsgefäss hineinspülte; der Aldehyddruck war stets etwa 200 mm, die Temperatur 510°. Gemessen wurde der zeitliche Verlauf der Druckzunahme bis zur Beendigung der Reaktion (Endpunktsbestimmung). Insbesondere wurde für diese Versuchsserie die Zeit t_H bestimmt, nach der der Druck um die Hälfte des ursprünglichen Aldehyddruckes gestiegen war.

Immer wenn die Reaktionsapparatur mit Luft in Berührung war, hat es sich als nötig erwiesen, vor Beginn einer Reaktion in die Apparatur etwas Aldehyd hereinzulassen und dann wieder zu evakuieren; anderenfalls waren die Versuche nicht reproduzierbar. Vermutlich ist das darauf zurückzuführen, dass Spuren von Luft, welche an der Oberfläche adsorbiert sind, eine Oberflächenkatalyse ausüben; diese Spuren müssen daher vor Beginn einer Reaktion verdrängt werden.

---

[1]) Vgl. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen. Stuttgart 1920.

Als Musterbeispiel sei eine Messreihe angegeben:

Manom.-Skala in mm:		Zeit in Min. u. Sek.	Temperatur 510° C. Druckzunahme in mm		Zeit in Min. u. Sek.
Vakuum:	720				
H_2S; 10 mm	710				
Aldehyd: 201 mm	509				
		0_{30}	10	110	5_{41}
		0_{56}	20	140	7_{47}
		1_{24}	30	150	8_{40}
		2_{20}	50	160	9_{42}
		2_{46}	60	170	10_{50}
		3_{23}	70	180	12_{38}
		4_{26}	90	Endpunkt: 187	
		5_{00}	100		
		5_{04}	100·5	$t_H = 5_{04}$; $\frac{1}{t_H} = 3{\cdot}29 \cdot 10^{-3}$ (sec^{-1})	
Endpunkt	322				

Die Resultate der Messungen sind in Fig. 2 graphisch aufgetragen, und zwar $\frac{1}{t_H}$ in sec^{-1} als Ordinate, p_{H_2S} in mm als Abszisse. Von

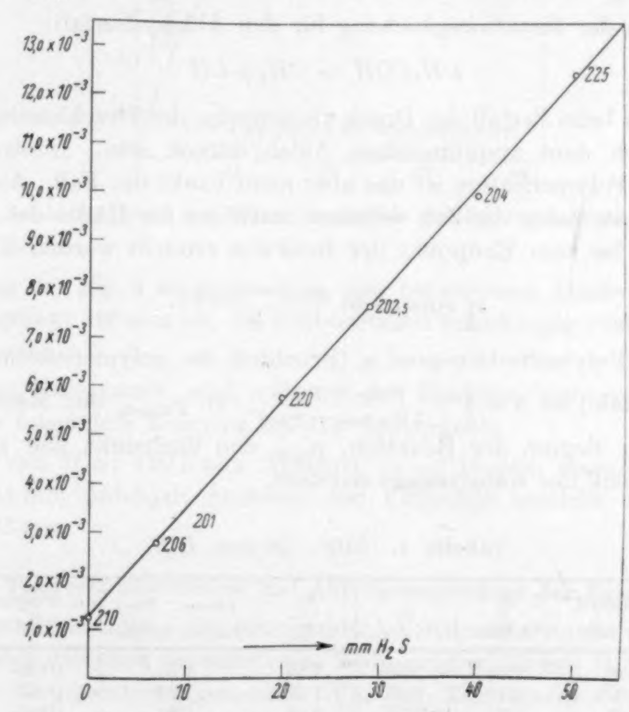


Fig. 2. Aldehydzerfall in Abhängigkeit vom H_2S-Druck. Die den Messpunkten beigeordneten Zahlen geben den Anfangsdruck von Aldehyd in mm.

einer Reduktion der um 200 mm schwankenden Werte für den Anfangsdruck des Aldehyds auf genau 200 mm konnte abgesehen werden, da, wie aus den nachfolgenden Versuchen hervorgeht, die Halbwertszeit in diesem Gebiet praktisch vom Anfangsdruck unabhängig ist. Aus der Fig. 2 ist ohne weiteres zu ersehen, dass $\frac{1}{t_H}$ und damit die Reaktionsgeschwindigkeit des thermischen Aldehydzerfalles proportional der H_2S-Katalysator-Konzentration ist.

c) Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Acetaldehyddruck.

Um die Druckabhängigkeit zu erhalten, wurden zu Beginn jeder Reaktion stets genau 20 mm H_2S in das auf 510° gehaltene Reaktionsgefäss hineingelassen, sodann wurden 50 bis 400 mm Aldehyd dazugegeben und der zeitliche Ablauf der Reaktion bis zum Endpunkt der Reaktion gemessen.

Nach der Reaktionsgleichung für den Aldehydzerfall:

$$CH_3COH \rightarrow CH_4 + CO$$

sollte sich beim Zerfall der Druck verdoppeln, der Druckanstieg sollte also gleich dem ursprünglichen Aldehyddruck sein. Infolge einer geringen Polymerisation ist das aber nicht exakt der Fall. Als Halbwertszeit ist daher die Zeit definiert, nach der die Hälfte des Druckanstieges bis zum Endpunkt der Reaktion erreicht worden ist:

$$t_{\frac{1}{2}} \text{ entspricht } \frac{p_{\text{Ende}} - p_{\text{Anfang}}}{2}.$$

Der Polymerisationsgrad α (Bruchteil der polymerisierten Aldehydmoleküle) ist $\alpha = 1 - \frac{p_{\text{Ende}} - p_{\text{Kat}}}{2(p_{\text{Anfang}} - p_{\text{Kat}})}$, wo p_{Anfang} den Manometerdruck bei Beginn der Reaktion, p_{Ende} den Endpunkt und p_{Kat} den Partialdruck des Katalysators darstellt.

Tabelle 1. 510°. 20 mm H_2S.

Aldehyd in mm	$t_{\frac{1}{2}}$ in Min.	$t_{\frac{3}{4}}$	$\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}}$	$\frac{p_{\text{Ende}} - p_{\text{Kat}}}{p_{\text{Anfang}} - p_{\text{Kat}}}$	α (Polym.-Grad)
58	1·44	2·36	1·64	1·95	0·025
106·5	2·10	3·35	1·59	1·93	0·035
129	2·37	3·73	1·58	1·93	0·035
149	2·49	3·94	1·58	1·92	0·04
182·5	2·60	4·12	1·58	1·92	0·04
273	2·73	4·50	1·64	1·92	0·04
383	2·77	4·61	1·66	1·91	0·045

In Tabelle 1 sind die wesentlichen Zahlenwerte aufgeführt, und in Fig. 3 ist die Abhängigkeit der Halbwertszeit vom Anfangsdruck des Aldehyds graphisch dargestellt.

Für eine Reaktion nullter Ordnung ist $\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}} = 1\cdot50$, für eine monomolekulare Reaktion ist $\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}} = 2$. Tabelle 1 zeigt, dass in unserem Falle $\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}}$ dem Wert für die nullte Ordnung nahekommt. Der Polymerisationsgrad ist gering. Ebenfalls aus der Tabelle 1 und insbesondere aus der Fig. 3 ist zu ersehen, dass bei höheren Aldehyddrucken, von ungefähr 180 mm ab, die Halbwertszeit unabhängig vom Anfangsdruck wird.

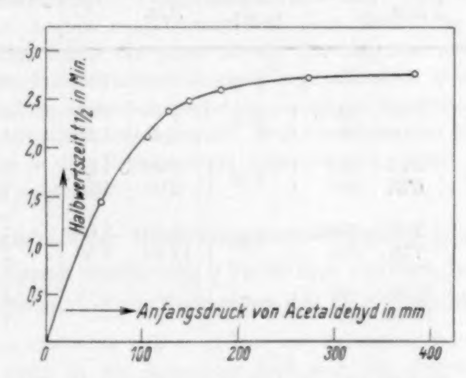


Fig. 3. Abhängigkeit der Halbwertszeit vom Aldehyddruck (20 mm H_2S).

Der Katalysator wird während der Reaktion nicht verbraucht, wie aus folgendem Versuche bei 510° hervorgeht.

20 mm H_2S; 120·5 mm Aldehyd: $t_{\frac{1}{2}} = 2\cdot18$ min; erneute Zugabe von 181 mm Aldehyd, nachdem der Endpunkt erreicht war: neue $t_{\frac{1}{2}} = 2\cdot25$ min.

d) Temperaturkoeffizient und Aktivierungswärme der Reaktion.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurde die Reaktion unter den oben beschriebenen Bedingungen (20 mm H_2S) bei vier anderen Temperaturen gemessen. Für jede Temperatur wurden stets mehrere Versuche mit verschiedenen Anfangsdrucken von Aldehyd gemacht, und aus den gewonnenen Halbwertszeiten die Halbwertszeit für 200 mm Aldehyd interpoliert.

Die Resultate sind in Tabelle 2 enthalten. In Fig. 4, Kurve 1 ist $\log t_{\frac{1}{2}}$ gegen $\frac{1}{T}$ (T = abs. Reaktionstemperatur) aufgetragen. Die Kurve ist in befriedigender Weise linear.

Tabelle 2.

T_{abs}	$\frac{1}{T}$	$t_{\frac{1}{2}}$ in Min.	mm Ald.	$t_{\frac{1}{2}\,mittel}$ f. 200 mm Ald. in Min.	$t_{\frac{3}{4}}$ in Min.	$\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}}$	$\frac{p_{End} - p_{Kat}}{p_{Anf} - p_{Kat}}$	α (Polym.-Grad)
783	$1{\cdot}2771 \cdot 10^{-3}$	—	—	2·64	—	1·58	1·92	0·040
773	$1{\cdot}2937 \cdot 10^{-3}$	3·69	190·5	3·72	5·78	1·57	1·94	0·030
		4·06	250		6·45	1·59	1·94	0·030
763	$1{\cdot}3106 \cdot 10^{-3}$	5·53	212	5·43	8·92	1·61	1·93	0·035
		5·63	224		9·08	1·61	1·925	0·037
753	$1{\cdot}3280 \cdot 10^{-3}$	7·75	196·5	7·85	11·89	1·54	1·92	0·040
		7·91	203		12·49	1·58	1·92	0·040
							1·94	0·030
743	$1{\cdot}3459 \cdot 10^{-3}$	11·22	197	11·25	—	—	1·92	0·040
		11·49	220		—	—	1·90	0·050

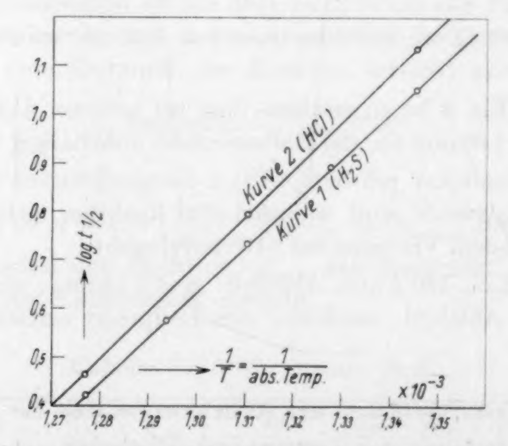


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit des Aldehydzerfalls.
H_2S-Katalysator: Kurve 1. HCl-Katalysator: Kurve 2.

Aus der Neigung der Kurve 1 in Fig. 4 lässt sich die Aktivierungswärme nach der Formel $\frac{q}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \ln \frac{t_2}{t_1}$ bestimmen.

Für $\log t_{\frac{1}{2}} = 1{\cdot}03$ ist $\frac{1}{T} = 1{\cdot}343 \cdot 10^{-3}$; für $\log t_{\frac{1}{2}} = 0{\cdot}42$ ist $\frac{1}{T} = 1{\cdot}277 \cdot 10^{-3}$. Daher ist die Aktivierungswärme

$$q = \frac{0{\cdot}61 \cdot 1{\cdot}98 \cdot 2{\cdot}303 \cdot 10^3}{0{\cdot}066} = \mathbf{42{\cdot}15\ kcal.}$$

3. Versuche mit Chlorwasserstoff.

a) Herstellung des Chlorwasserstoffs.

Der Chlorwasserstoff wurde durch Eintropfen von konzentrierter reiner Salzsäure in konzentrierte reine Schwefelsäure erzeugt (vgl. Moser, Reindarstellung von Gasen), etwa übergehender Wasserdampf wurde mit einer Mischung von fester Kohlensäure und Aceton ausgefroren. Vor dem Eintropfen der Salzsäure aus einem Tropftrichter wurde die ganze an ein Vorratsgefäss und an die Reaktionsapparatur mit direkten Glasverbindungen angeschlossene Entwicklungsapparatur mit der Schwefelsäure evakuiert, und dann zuerst die Apparatur mit dem sich entwickelnden HCl gründlich durchgespült. Sodann wurde eine genügende Menge des Chlorwasserstoffes in dem Vorratsgefäss aufgenommen; damit wurden alle katalytischen Versuche angestellt.

b) Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom HCl-Druck.

Der HCl-Druck wurde von 0 bis 60 mm variiert, im übrigen wurden die Experimente analog wie diejenigen mit H_2S ausgeführt (Temp. 510°).

Insbesondere erwies es sich auch hier zur Erlangung reproduzierbarer Resultate als nötig, wenn in der Apparatur Luft war, vor Beginn einer eigentlichen Reaktion, Aldehyd hineinzulassen und dann wieder zu evakuieren, wie es unter 2b beschrieben wurde. Für die Halbwertszeit und für den Polymerisationsgrad gelten die in 2c gegebenen Definitionen.

Die Resultate sind in Tabelle 3 enthalten, und in Fig. 5 sind die reziproken Halbwertszeiten gegen die Konzentration von HCl aufgetragen. Der Aldehyddruck wurde wieder in der Gegend von 200 mm gehalten, eine Reduktion auf genau 200 mm war nicht nötig, da, wie aus den beiden Messungen bei 30 mm HCl (vgl. Tabelle 3) und aus dem nächsten Abschnitt hervorgeht, die Halbwertszeit unabhängig vom Aldehyddruck ist.

Aus der Fig. 5 geht hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit der HCl-Konzentration ansteigt.

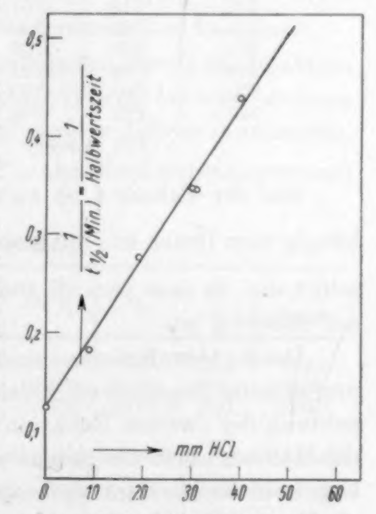


Fig. 5. Abhängigkeit des Aldehydzerfalls vom HCl-Druck.

Tabelle 3. 510°.

mm HCl	Anfangsdruck von Aldehyd in mm	Halbzeit in Min.	1/Halbzeit min^{-1}	$t_{\frac{3}{4}}$	$\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}}$	α (Polym.-Grad)
0	200	13·5	0·074			
9	230·5	5·47	0·1827	12·1	2·21	0·06
19	206	3·59	0·2783	8·0	2·22	0·052
30	241	2·86	0·3494	6·27	2·19	0·07
31	208	2·87	0·3483	6·00	2·09	0·06
40	220	2·26	0·442	4·73	2·09	0·07

c) Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Aldehyddruck.

Bei diesen Versuchen wurde der Partialdruck von HCl stets auf 30 mm eingestellt, die Temperatur wiederum auf 510° gehalten und auch sonst die Versuche in der Weise ausgeführt, wie es in Abschn. 2c beschrieben wurde.

Die Resultate sind in Tabelle 4 aufgetragen.

Tabelle 4. 510°; 30 mm HCl.

Aldehyd in mm	$t_{\frac{1}{2}}$ in Min.	$t_{\frac{3}{4}}$ in Min.	$\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}}$	$\frac{p_{\text{Ende}} - p_{\text{Kat}}}{p_{\text{Anfang}} - p_{\text{Kat}}}$	α (Polym.-Grad)
61	2·00	5·90	2·03	1·95	0·025
94	2·95	6·16	2·08	1·96	0·02
109	(3·15)	(6·51)	(2·07)	1·92	0·04
154	2·90	6·22	2·14	1·96	0·02
201	2·90	6·08	2·10	1·88	0·06
241	2·86	6·27	2·19	1·86	0·07
250	2·95	6·20	2·10	1·88	0·06
347·5	2·92	6·26	2·14	1·85	0·075
	2·91 (Mittel)				

Aus der Tabelle 4 ist zu ersehen, dass die Halbwertszeit, unabhängig vom Druck ist; ausserdem kommt das Verhältnis $\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}}$ der Zahl 2 sehr nahe, so dass also die Reaktion von der ersten Ordnung in bezug auf Aldehyd ist.

Durch Ablaufenlassen einer Reaktion mit 30 mm HCl und Aldehyd und erneute Zugabe von Aldehyd ohne neuen Katalysator und Beobachtung der zweiten Reaktion konnte wieder dadurch, dass beidesmal die Halbwertszeit die gleiche war, gezeigt werden, dass bei der Reaktion kein Katalysator verbraucht wird. Der betreffende Versuch sei als Musterbeispiel in der nächsten Tabelle 5 aufgeführt; die Resultate sind auch in Tabelle 4 mitverwertet.

Tabelle 5. 30 mm HCl; 510°.

Manometerskala: Vakuum, mm		734		
Zugabe von HCl		704		
Zugabe von Aldehyd		610		
	Druckzunahme in mm		in der Zeit (Min. u. Sek.)	
	20		0_{56}	
	30		1_{37}	$\frac{p_{\text{Ende}} - p_{\text{Kat}}}{p_{\text{Anfang}} - p_{\text{Kat}}} = \frac{184}{94} = 1·96$
	40		2_{37}	
	45		2_{57}	Polym.-Grad $\alpha = 0·02$
	50		3_{29}	
	60		4_{47}	Halbwertszeit $t_{\frac{1}{2}} = 2·95$
	85		13_{30}	$t_{\frac{3}{4}} = 6·16$
Endpunkt	90	520		$\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}} = 2·08$
Erneute Zugabe von Ald.		366	Zeit (Min. u. Sek.)	
Erneute Druckzunahme	40		1_{09}	
	50		1_{36}	$\frac{p_{\text{Ende}} - p_{\text{Kat}}}{p_{\text{Anfang}} - p_{\text{Kat}}} = \frac{302}{154} = 1·96$
	60		2_{06}	
	70		2_{39}	Polym.-Grad $\alpha = 0·02$
	75		2_{56}	
	80		3_{16}	Halbwertszeit $t_{\frac{1}{2}} = 2·90$
	90		4_{04}	$t_{\frac{3}{4}} = 6·22$
	100		4_{58}	$\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}} = 2·14$
	110		6_{08}	
	130		10_{00}	
	140		14_{30}	
Zweiter Endpunkt	148	218		

d) Temperaturkoeffizient und Aktivierungswärme der Reaktion.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurde die Reaktion unter den gleichen Bedingungen (30 mm HCl) noch bei zwei anderen Temperaturen untersucht. Die Resultate sind in Tabelle 6 enthalten. In Fig. 4, Kurve 2 ist log $t_{\frac{1}{2}}$ gegen $\frac{1}{T}$ (T = abs. Reaktionstemperatur) aufgetragen.

Tabelle 6. 30 mm HCl.

Temp.	Abs. Temp.	$\frac{1}{T}$	$t_{\frac{1}{2}}$	mm Aldehyd	$\log t_{\frac{1}{2}}$	$t_{\frac{3}{4}}$	$\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}}$	α (Pol.-Grad)
510	783	$1·2771 \cdot 10^{-3}$	2·91	Mittelw.	0·4639	6·15	2·11	0·045
490	763	$1·3106 \cdot 10^{-3}$	6·22	224	0·7938	12·92	2·08	0·065
470	743	$1·3459 \cdot 10^{-3}$	13·0	204	1·1139	28·85	2·21	0·05

Durch die drei nach der obigen Tabelle gezeichneten Punkte lässt sich eine Gerade ganz exakt legen, deren Neigung die Aktivierungswärme $q = 43·10$ kcal ist; das ist etwas höher als die Aktivierungswärme für H_2S als Katalysator (42·15 kcal).

4. Versuche mit Brom als Katalysator.

a) Darstellung von reinem Brom.

Es kam darauf an, das Brom jod- und chlorfrei zu machen, um sicher zu sein, dass die Katalyse wirklich dem Brom zuzuschreiben ist. Die Reinigung des Broms wurde im Anschluss an MOSER, Reindarstellung von Gasen, in der Weise durchgeführt, dass das Brom zuerst 3 Stunden lang mehrmals mit destilliertem Wasser im Scheidetrichter geschüttelt wurde. Sodann wurde es in jodfreier konzentrierter *KBr*-Lösung gelöst und nach Zusatz von körnigem reinem *ZnO* in einer Glasapparatur destilliert und unter destilliertem Wasser aufgefangen. Es wurde mit *CaO* mehrere Tage getrocknet.

Das Brom wurde wie der Aldehyd in eine mit einem Glashahn verschlossene Vorratskugel gebracht und diese an die Apparatur angeschmolzen. Es wurde vor jeder Versuchsserie nach Kühlen mit fester Kohlensäure evakuiert, wobei nicht nur die Luft, sondern auch etwa vorhandener *HBr* entfernt wurde, der bei der Sublimationstemperatur der festen Kohlensäure noch gasförmig ist.

b) Abhängigkeit des Aldehydzerfalls vom Bromdruck.

Die Versuche mit Brom waren schwieriger auszuführen als die oben beschriebenen, da das Brom 1. das Manometerquecksilber angreift, 2. das Hahnfett verdirbt und 3. da sich bei der Reaktion irgendwelche Nebenprodukte in geringer Menge bilden, die — vielleicht durch Beeinflussung der Oberflächen — nach einigen Versuchen bedingen, dass die Reaktionen zum Teil heterogen und unreproduzierbar werden. Der letzten beiden Schwierigkeiten wegen war es nötig, die Reaktionsapparatur, Reaktionskolben und Manometer nach jedem dritten bis vierten Experiment mit konz. Salpetersäure gründlich zu reinigen, und nach ungefähr 15 Versuchen die ganze Apparatur mit Äther und mit konz. Salpetersäure vollständig zu säubern.

Um dem Angriff des Manometerquecksilbers durch das Brom entgegenzuwirken, wurde bei jedem Versuch in folgender Weise verfahren: Zuerst wurden in das Reaktionsgefäss 50 bis 80 mm Acetaldehyd eingelassen, darauf die gewünschte Menge an Brom, und schliesslich wurde die restliche gewünschte Menge Aldehyd eingelassen, die das Brom vollends in die Apparatur hineinspülte. Bei dieser Arbeitsmethode wirkt der anfänglich eingelassene Aldehyd als Puffer, indem er die Diffusion des später eintretenden Broms durch die Kapillarröhre des Manometers zum Quecksilber hin erschwert. Nach Beendigung der Reaktion hat sich im Manometerrohr etwas bräunlich gefärbter Paraldehyd an den Wänden des Manometerrohres angesammelt. Würde man das Quecksilber bei sofortiger Evakuierung mit diesen Produkten in Berührung bringen, so würde das Rohr sofort stark verschmutzt werden. Es wurde daher so verfahren, dass nach Beendigung der Reaktion Luft in die Apparatur hineingelassen wurde, die Apparatur nach Verschluss des Manometerendes mit dem Finger 5 Minuten lang mit der Diffusionspumpe evakuiert wurde, bis die Kondensationsprodukte im Manometerrohre verschwunden waren. Sodann wurde wieder Luft eingelassen und die Apparatur mit Quecksilberverschluss

des Manometers wieder evakuiert. Schliesslich wurde etwas Aldehyd und etwas Brom eingelassen und gleich wieder evakuiert; es hat sich auch hier für die Reproduzierbarkeit der Resultate dieser Prozess als nötig herausgestellt, offenbar bewirkt die Luft eine wirksame Veränderung der Oberfläche.

Die untersuchten Reaktionen sind unter diesen Bedingungen echte homogene Gasreaktionen; es wurde keine Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit festgestellt.

Infolge der angewandten Puffermethode waren die Messresultate nicht so genau wie bei den Versuchen mit H_2S und HCl; es war nämlich nicht leicht, die genaue Menge des eingelassenen Br_2 abzulesen, da während des Einlassens von Br_2 die Reaktion schon beginnt; aus dem gleichen Grund ist auch die exakte Bestimmung des zweiten Quantums von eingelassenem Acetaldehyd mit Schwierigkeiten verbunden. Um diese Schwierigkeiten auszugleichen wurden für jeden Druck eine grosse Zahl von Versuchen ausgeführt und für die Auswertung nur die Werte derjenigen verwendet, die wirklich zuverlässig erschienen. Die Versuchstemperatur war 380°.

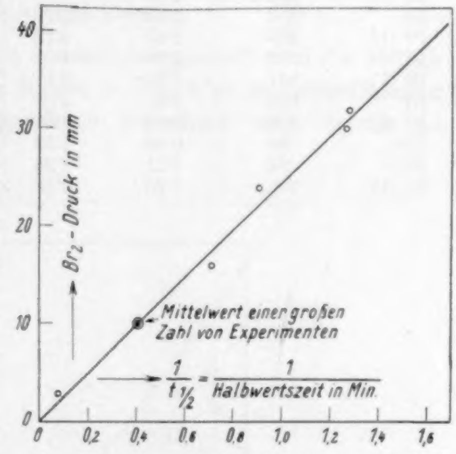


Fig. 6. Abhängigkeit des Aldehydzerfalls vom Br_2-Druck. Temp. 380°. Aldehyddruck 200 mm.

In Fig. 6 sind die reziproken Halbwertszeiten (in Minuten) gegen die Konzentration von Br_2 aufgetragen.

Aus der Kurve in Fig. 6 ist zu ersehen, dass die katalytische Wirkung proportional mit der Konzentration des molekularen Br_2 ansteigt.

Die gemessenen Halbwertszeiten wurden linear auf einen Druck von 200 mm Aldehyd interpoliert, da, wie aus dem folgenden Abschnitt hervorgeht, die Halbwertszeit praktisch linear mit dem Aldehyddruck ansteigt.

e) Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Aldehyddruck.

Diese Versuche wurden in der gleichen Weise ausgeführt, wie es im vorhergehenden Abschnitt beschrieben wurde. Sie sind daher eben-

falls nicht so exakt auszuführen, wie die Versuche mit H_2S und HCl. Der Br_2-Druck wurde möglichst genau auf 10 mm eingestellt; ein Fehler von 1 bis 2 mm war schwer zu vermeiden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 und in Fig. 7 aufgeführt.

Tabelle 7. Temp. 380°.

Br_2 in mm	Aldehyd in mm	$t_{\frac{1}{2}}$ in Min.	$t_{\frac{3}{4}}$	$\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}}$	$\frac{p_{\text{Ende}} - p_{\text{Kat}}}{p_{\text{Anfang}} - p_{\text{Kat}}}$	α (Polym.-Grad)
10	220·5	2·72	4·42	1·62	1·79	0·105
11	253	2·92	4·68	1·60	1·75	0·125
10 (12)	230	2·76	4·67	1·69	1·77	0·115
10	340·5	4·53	7·00	1·55	1·79	0·105
10	262	3·59	5·7	1·59	1·77	0·115
10 (11)	203	2·47	4·12	1·67	1·71	0·145
10 (11)	194	2·28	4·01	1·75	1·75	0·125
10 (11)	161	1·71	3·11	1·82	1·72	0·14
10	193	2·40	4·01	1·67	1·73	0·135
10 (11)	106	0·83	1·58	1·90	1·66	0·17
10	94	0·76	1·52	2·00	1·69	0·155
10	84	0·61	1·23	2·01	1·66	0·17
10 (11)	105	1·28	2·46	1·92	1·71	0·145

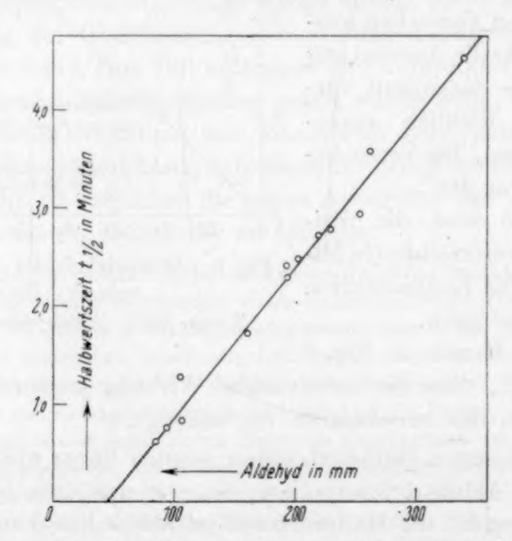


Fig. 7. Abhängigkeit der Halbwertszeit vom Aldehyddruck (10 mm Br_2).

Aus Fig. 7 ist zu sehen, dass die Halbwertszeit proportional mit der Konzentration an Aldehyd ansteigt. Die Gerade geht aber nicht durch den Nullpunkt.

d) Temperaturkoeffizient und Aktivierungswärme der Reaktion.

Zur Gewinnung des Temperaturkoeffizienten wurde die Reaktion unter den gleichen Bedingungen wiederholt bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Die Werte für die Halbwertszeiten wurden auf 10 mm Br_2 und 200 mm Aldehyd linear interpoliert, und dann wurde aus allen zuverlässigen Versuchen für die einzelnen Temperaturen das Mittel genommen. Es stellte sich heraus, dass bei Temperaturen unter 350° die Reaktion schlecht reproduzierbar wird, um so schlechter, je niedriger die Temperatur wird. Offenbar beginnt da eine Oberflächenreaktion eine ausschlaggebende Rolle zu spielen. So ist auch dem für 320° angegebenen Mittelwert, obwohl er zufällig gut zu den anderen Werten passt, kein grosses Gewicht beizulegen.

Die Resultate sind in Tabelle 8 zusammengestellt und die Mittelwerte in Fig. 8 aufgetragen. Die Kurve in Fig. 8 ist in befriedigender Weise linear. Die Aktivierungswärme berechnet sich daraus zu 24·5 kcal.

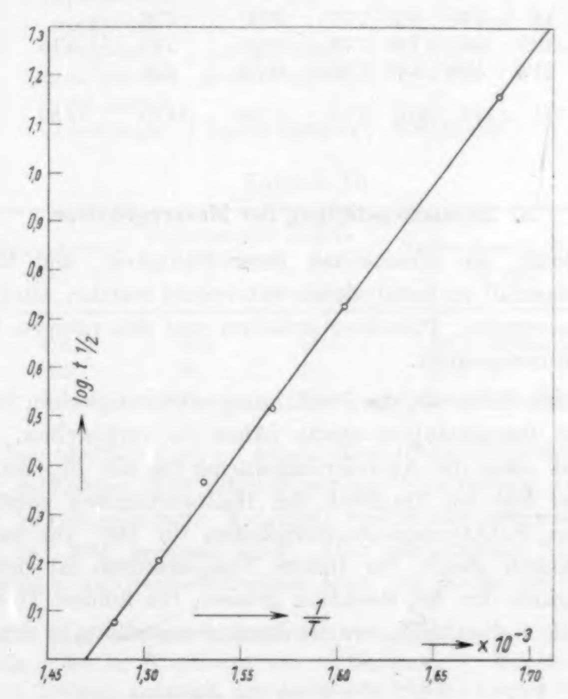


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit des Aldehydzerfalls bei Br_2-Katalyse.

Tabelle 8.

T_{abs}	Aldehyd in mm	Br_2 mm	$t_{\frac{1}{2}}$ in Min.	$t_{\frac{3}{4}}$	$\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}}$	α (Polym.-Grad)	$t_{\frac{1}{2}}$ reduziert auf 10 mm Br_2 u. 200 mm Aldehyd	$t_{\frac{1}{2}}$ Mittelwert in Min.	$\frac{1}{T}$
673	277·5	8	2·27	3·80	1·67	0·10	1·31	1·18	$1·485 \cdot 10^{-3}$
	163·5	12	0·85	1·47	1·73	0·128	1·25		
	258·5	11	1·17	2·05	1·75	0·125	0·99		
663	256·5	10	2·11	3·81	1·805	0·17	$1·64_5$	1·59	$1·508 \cdot 10^{-3}$
	266	15	1·30	2·22	1·71	0·12	$1·46_5$		
	221·5	8	2·31	4·05	1·75	0·08	1·67		
653	177·5	15·5	1·11	2·18	1·96	0·135	1·94	$2·32_5$	$1·531 \cdot 10^{-3}$
	198	8	3·35	5·81	1·73	0·095	2·71		
638	185	13	2·52	4·35	1·725	0·13	3·54	3·25	$1·567 \cdot 10^{-3}$
	194	11	2·60	4·68	1·74	0·122	2·97		
623	240	14	5·48	9·30	1·70	0·11	6·38	6·16	$1·604 \cdot 10^{-3}$
	196·5	12·5	4·6	7·93	1·72	0·13	5·85		
	187	11·5	5·08	8·77	1·725	0·105	6·25		
593	216	11	14·0	30·0	2·14	0·165	14·35	14·35	$1·685 \cdot 10^{-3}$

5. Zusammenstellung der Messergebnisse.

Die Stoffe, die hinsichtlich ihrer Fähigkeit, den thermischen Acetaldehydzerfall zu katalysieren untersucht wurden, sind unten mit den Dipolmomenten, Polarisierbarkeiten und den nötigen Reaktionsdaten zusammengestellt.

Es ist von Interesse, die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Jod- und für die Bromkatalyse etwas näher zu vergleichen. Nach der Tabelle 9 ist zwar die Aktivierungswärme für die Br_2-Katalyse viel kleiner, aber wie ein Vergleich der Halbwertszeiten zeigt, sind die tatsächlichen Reaktionsgeschwindigkeiten für 390° für beide Reaktionen praktisch gleich, für tiefere Temperaturen ist demnach die Geschwindigkeit der Br_2-Reaktion grösser, für höhere Temperaturen kleiner als die J_2-Reaktion, wie die Zusammenstellung in der Tabelle 10 zeigt.

Tabelle 9.

Katalysator	Abhängigkeit der Halbwertszeit vom Aldehyddruck	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Katalysatordruck	Aktivierungswärme	Dipolmoment[3]	Molekularrefraktion (D-Linie)[4]
				des Katalysators	
Ohne Katalysator	unabhängig	proportional	50 kcal für 200 mm Ald.[1]		
Ammoniak	keine Katalyse		—	$1·50 \cdot 10^{-18}$	5·63
Pyridin	keine Katalyse		—	$2·11 \cdot 10^{-18}$	24·07
Cyan	keine Katalyse		—		
Cyanwasserstoff	keine Katalyse		—		6·48
Schwefeldioxyd	keine Katalyse		—	$1·76 \cdot 10^{-18}$	
Schwefelwasserstoff	erst proportional mit dem Druck ansteig., dann bei höheren Drucken asymptotisch unabhängig	proportional	42·15 kcal	$1·1 \cdot 10^{-18}$	9·57
Chlorwasserstoff	unabhängig	proportional	43·10 kcal	$1·03 \cdot 10^{-18}$	6·67
Brom	linear mit dem Druck ansteig.	proportional Br_2	24·5 kcal		17·38
Jod	unabhängig	proportional J_2	32·50 kcal[2]		31·8

Tabelle 10.

Temperatur abs.	Halbwertszeit J_2-Kat. in Sek.	korrigiert	Halbwertszeit Br_2-Kat. in Sek.
676	56·8	58·6	66·3 (intrapoliert)
663	96	101	95·6
631	333	369	244 (intrapoliert)

Zur Bromkatalyse ist zu sagen, dass diese möglicherweise durch sekundär gebildetes HBr (durch geringe Bromierung von Hahnfett oder von polymerisiertem Aldehyd) beeinflusst werden könnte, da HBr erst bei 700° zersetzt wird. Aber der etwaige Einfluss dürfte wahrscheinlich zu vernachlässigen sein, da Sorge getragen wurde,

[1]) C. J. M. Fletcher und C. N. Hinshelwood, Pr. Roy. Soc. (A) **141**, 41. 1933. [2]) C. N. Hinshelwood, K. Clusius und G. Hadman, Pr. Roy. Soc. (A) **128**, 88. 1930. [3]) A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik; Leipzig 1930. Landolt-Börnstein. [4]) K. Fajans, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 103. 1934; Landolt-Börnstein.

dass erstens das Br_2 zu Versuchsbeginn HBr-frei war, zweitens dessen Bildung während der Reaktion nur in ganz unbeträchtlicher Menge stattfinden konnte und da drittens mit Hinblick auf die relativ geringe katalytische Wirkung von HCl anzunehmen ist, dass auch die katalytische Wirkung von HBr bei 380° unwesentlich ist.

6. Allgemeine Bemerkungen zu den Ergebnissen.

Ausgehend von der Erfahrung, dass in homogenen Reaktionen fast jeder Reaktionsteilnehmer zu aktivieren oder zu desaktivieren vermag, konnte HINSHELWOOD[1]) zeigen, dass sich die verschiedenartigsten Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration aus einer allgemeinen Formel durch Veränderung der speziellen numerischen Konstanten herleiten lassen.

Ist n die Konzentration der Reaktionsteilnehmer, c die Katalysatorkonzentration und X die Konzentration eines Zwischenkörpers, in der Form eines aktivierten Komplexes aus Reaktionsteilnehmer und Katalysator, so gilt für den stationären Zustand beim Ablauf einer Reaktion folgende Beziehung:

Die Bildungsgeschwindigkeit des aktivierten Zwischenkörpers k_1nc muss gleich seiner Zerfallsgeschwindigkeit sein, die sich zusammensetzt aus den Zerfallsgeschwindigkeiten (Desaktivierungsgeschwindigkeiten) beim Zusammenstoss des Zwischenkörpers mit den Reaktionsteilnehmern k_2nX, und mit den Katalysatormolekülen $k_2'cX$, und aus der chemischen Umwandlungsgeschwindigkeit des Zwischenkörpers in die Reaktionsprodukte k_3X. Also $k_1nc - k_2nX - k_2'cX - k_3X = 0$ oder die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt} = k_3X = \frac{k_1nc}{\frac{k_2}{k_3}n + \frac{k_2'}{k_3}c + 1}$. $k_2' \ll k_3$ hat zur Folge, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Katalysatorkonzentration ist. Ist andererseits k_2' von der gleichen Grössenordnung wie k_3, so nähert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Katalysatorkonzentration ansteigend einem Grenzwert.

In den hier untersuchten Fällen ist, wie aus Tabelle 9 in Abschn. 5 zu ersehen ist, in allen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit, bzw. die reziproke Halbwertszeit der Katalysatorkonzentration proportional, also durchweg $k_2' \ll k_3$. Zur Integration der oben stehenden Reaktionsgleichung, für $k_2' \ll k_3$, setzt man a für den Anfangsdruck von Alde-

[1]) Vgl. S. BAIRSTOW und C. N. HINSHELWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) **142**, 77. 1933.

hyd, x für den Partialdruck des umgesetzten Aldehyds, also $n = a - x$, und für $\frac{k_2'}{k_3} = b$. Die obige Reaktionsgleichung geht somit über in:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 \cdot c \cdot (a-x)}{1 - b(a-x)}, \text{ integriert: } k_1 = \frac{1}{c \cdot t} \cdot \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) + bx.$$

Daraus folgt einerseits:

$$\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{\ln 4 + 0{\cdot}75\, ba}{\ln 2 + 0{\cdot}50\, ba},$$

andererseits:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_1 c}\left(\frac{ba}{2} + \ln 2\right).$$

$\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}}$ liegt darnach zwischen 1·5 (Reaktion nullter Ordnung) und 2·0 (Reaktion erster Ordnung, $k_2' \ll k_3$) und sollte bei Verminderung des Anfangsaldehyddruckes nach 2·0 zu wachsen. $t_{\frac{1}{2}}$ soll stets mit dem Anfangsaldehyddruck p_0 linear ansteigen, und zwar sollte die $(t_{\frac{1}{2}}, p_0)$-Kurve die $t_{\frac{1}{2}}$-Achse auf der positiven Seite schneiden.

Im grossen und ganzen fügen sich die hier behandelten Reaktionen in den vorgezeichneten Rahmen ein, insbesondere ist die Br_2-Katalyse des Acetaldehydzerfalles ihrem Verhalten nach der Jodkatalyse des Propylaldehydzerfalles ähnlich. Im einzelnen sei folgendes erwähnt: $\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}}$ liegt (vgl. Tabelle 1, 4, 7) zwischen 1·5 und 2·1; bei der Br_2-Katalyse ist ein deutliches Ansteigen von $\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}}$ nach 2·0 zu bei kleinen Anfangsdrucken von Aldehyd zu bemerken. $t_{\frac{1}{2}}$ bei der HCl-Katalyse ist, in Übereinstimmung damit, dass $\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}} \approx 2$ ist, unabhängig von dem Anfangsaldehyddruck p_0. Die $(t_{\frac{1}{2}}, p_0)$-Kurven für die durch Br_2 und durch H_2S katalysierte Reaktionen, bei denen $\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}} < 2$ ist, steigen mit steigendem p_0 an, bei der Br_2-Katalyse durchaus linear.

Sehr schwer ist dagegen der asymptotische Anstieg der $(t_{\frac{1}{2}}, p_0)$-Kurve für die H_2S-Katalyse befriedigend zu erklären, und weiterhin der Schnitt der $(t_{\frac{1}{2}}, p_0)$-Kurve auf der positiven p_0-Achse oder negativen $t_{\frac{1}{2}}$-Achse. Dies deutet darauf hin, dass bei den Reaktionen noch ein unbekannter, das allgemeine Verhalten störender Faktor mitspielt.

Schliesslich sei noch im Hinblick auf die Tabelle 9 darauf hingewiesen, dass die Substanzen, die bei niederen Temperaturen mit Aldehyd reagieren, nicht katalytisch wirken, die aktiven Stoffe andererseits eine hohe Polarisierbarkeit aufweisen, aber eine quantitative Beziehung ist offenbar nicht zu ersehen.

7. Zusammenfassung.

1. Der homogene, thermische Zerfall von Acetaldehyd wird ausser von Jod auch durch Brom, Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff katalysiert; die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Katalysatorkonzentration proportional.

2. Ammoniak, Pyridin, Cyan, Cyanwasserstoff und Schwefeldioxyd sind katalytisch unwirksam.

3. Für die verschiedenen Reaktionen wurden die Temperaturkoeffizienten und daraus die Aktivierungswärmen bestimmt.

4. Die Reaktionskinetik der verschiedenen Reaktionen wurde diskutiert. Dabei zeigt sich, dass auf den für die Reaktion bestimmenden Zwischenkörper, einen aktiven Komplex aus dem Aldehyd und dem Katalysator, der Aldehyd, dagegen nicht der Katalysator, mehr oder weniger einen desaktivierenden Einfluss ausübt. Ein noch unbekannter störender Einfluss verhindert die quantitative Übereinstimmung mit theoretischen Ansätzen bei der Br_2- und der H_2S-Katalyse.

3. Die Art der katalysierenden Substanzen weist darauf hin, dass Substanzen, die bei niederer Temperatur mit Aldehyd reagieren, nicht katalytisch wirksam sind. Die katalytisch aktiven Stoffe lassen eine hohe Polarisierbarkeit erkennen.

Die vorliegende Arbeit habe ich als Fellow der Rockefeller Foundation im Laboratorium von C. N. Hinshelwood in Oxford im Sommer 1933 ausgeführt. Ich möchte Herrn Hinshelwood für die Anregung zu der Untersuchung, für seine Beratung und Förderung meinen herzlichen Dank aussprechen.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Rotationsdispersionsmessungen an Phenylmethylcarbinol.

Von

Wolf Bodenheimer und Christian Bruhn.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie
an der Universität Kiel.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 11. 33.)

Im Wellenlängenbereich von 3175 bis 6560 Å wird bei 22° C von reinem Phenylmethylcarbinol, sowie von Lösungen dieses Stoffes in CCl_4, Hexan, Methyl-, Äthyl-, Propyl- und iso-Propylalkohol bei verschiedenen Konzentrationen die Rotationsdispersion gemessen. Die Ergebnisse werden vom Standpunkt der KUHNschen Theorie der optischen Aktivität im Zusammenhang mit Assoziationserscheinungen diskutiert. Die Messmethode wird kurz beschrieben.

I.

In früheren Arbeiten[1]) ist gezeigt worden, dass das Prinzip der freien Drehbarkeit der $C-C$-Bindung nur bei sehr hohen Temperaturen allgemein gilt, dass jedoch bei gewöhnlichen Temperaturen bei geringer Entfernung polarer Substituenten eine freie Rotation nicht besteht. Es wurden die beiden Möglichkeiten diskutiert, dass entweder die beiden Molekülhälften in bestimmten Entfernungen voneinander langsamer rotieren oder dass sie gar vollständig zur Ruhe kommen. Im letzten Falle ist dann eine bisher mit chemischen Mitteln nicht nachzuweisende Art der Isomerie zu erwarten: Azimut- oder Rotationsisomerie. Über die Möglichkeit des Nachweises solcher Isomerer mit physikalischen Mitteln ist ebenfalls berichtet worden. Zu einem solchen Nachweis sollte besonders das Verhalten optisch aktiver $(C\alpha\beta\gamma)_2$-Verbindungen geeignet sein. Sind nämlich α, β, γ einfache Gruppen derart, dass die Drehung von α, β und γ um die $C-\alpha$-, bzw. $C-\beta$- bzw. $C-\gamma$-Bindung nicht die Rotation der Molekülhälften um die $C-C$-Bindung beeinflusst, so gibt ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit des optischen Drehvermögens der Verbindung $(C\alpha\beta\gamma)_2$ und der Verbindung $C\alpha\beta\gamma\delta$ wesentliche Anhaltspunkte für die Charakterisierung der Rotationsisomeren. Es ist nämlich zu erwarten, dass die $C\alpha\beta\gamma\delta$-Verbindung eine wesentlich geringere

[1]) Literatur siehe K. L. WOLF und W. BODENHEIMER, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 620. 1931; ferner K. L. WOLF, Leipziger Vorträge 1931.

Temperaturabhängigkeit der Rotationsdispersion zeigt als die entsprechende $(C\alpha\beta\gamma)_2$-Verbindung. Einen weiteren Massstab für die zwischen den polaren Substituenten der beiden Molekülhälften der Verbindung $(C\alpha\beta\gamma)_2$ wirksamen Kräfte gibt die Prüfung der Konstanz des BORN-GANSschen Ausdruckes[1]) $\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ für die Konzentrationsabhängigkeit des optischen Drehvermögens. Es sollten nun zunächst die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Rotationsdispersion von $C\alpha\beta\gamma\delta$-Verbindungen untersucht werden, und zwar am Phenylmethylcarbinol (I) und am Phenylmethylchlormethan (II).

$$H_3C-\underset{H}{\overset{C_6H_5}{C}}-OH \qquad H_3C-\underset{H}{\overset{C_6H_5}{C}}-Cl$$

(I) (II)

Leider war es uns nur möglich, am Phenylmethylcarbinol die Konzentrationsabhängigkeit der Rotationsdispersion zu messen, da an dieser Stelle die Arbeit abgebrochen werden musste.

II.

Die Rotationsdispersion wurde gemessen im Gebiet von $\nu=15240$ cm^{-1} bis $\nu=31500$ cm^{-1} (entsprechend einem Wellenlängengebiet von 6560 bis 3175 Å).

Das Gebiet von $\nu=15240$ cm^{-1} bis 22000 cm^{-1} wurde okular mit Hilfe folgender Anordnung untersucht:

Die drei Felder eines LANDOLTschen Polarimeterokulars wurden mittels eines MERZschen Spektroskopes spektral zerlegt. Schaltete man nun die zu untersuchende Lösung zwischen die Nicols des Polarimeters, so erschienen die drei Felder im Spektroskop bei der Wellenlänge, die dem am Polarimeter eingestellten Drehungswinkel entsprach, gleich hell, während nach dem Roten und nach dem Violetten hin die äusseren Felder heller bzw. dunkler erschienen als das mittlere. Es war auf diese Weise möglich unter Vermeidung von Monochroma-

[1]) Siehe K. L. WOLF und H. VOLKMANN, Z. physikal. Ch. (B) 3, 139. 1929 und H. VOLKMANN, Z. physikal. Ch. (B) 10, 161. 1930.

toren mit wesentlich höherer Genauigkeit und bei beliebiger Wellenlänge die Drehung zu bestimmen. Von 20000 cm^{-1} bis 31500 cm^{-1} wurde die Drehung mit der entsprechenden Anordnung spektrographisch untersucht, und zwar mit Hilfe eines Hilgerschen Quarzpolarimeters und eines Leiss-Quarzspektrographen. Im langwelligen Ultraviolett (bis etwa 25000 cm^{-1}) streuen die Werte etwas infolge der relativ kleinen Dispersion des Spektrographen. Um die Länge des Polarimeterrohres beliebig variieren zu können, wurde eine Vorrichtung gemeinsam mit Herrn Dr. Herold konstruiert, die es gestattet, die Küvetten eines Scheibeschen Satzes als Polarimeterrohre

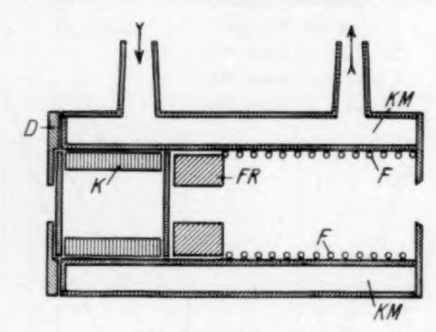


Fig. 1.

zu benutzen (Fig. 1). Die Temperatur im Rohrmantel wurde von einem Thermostaten aus auf 22° gehalten. Die Ergebnisse der Rotationsdispersionsmessungen sind in den Fig. 2 und 3 wiedergegeben. Sie wurden vorgenommen in CCl_4, Hexan, Methyl-, Äthyl-, Propyl- und iso-Propylalkohol sowie an homogenem Phenylmethylcarbinol.

Von den gleichen Lösungen wurden die Brechungsexponenten mit Hilfe eines Pulfrich-Refraktometers bestimmt (22°).

Die Dipolmomentmessungen in Hexan und Benzol wurden bereits in einer früheren Arbeit[1]) mitgeteilt.

Das Phenylmethylcarbinol wurde nach der durch Ott[2]) verbesserten Methode von Klagges und Allendorf[3]) durch Reduktion von Acetophenon mit Natrium und Alkohol dargestellt. Das Carbinol wurde an Phthalsäureanhydrid angelagert und der gewonnene saure

[1]) W. Bodenheimer und K. Wehage, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 343. 1932. [2]) Ott, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2139. 1928. [3]) Klagges und Allendorf, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 998. 1898.

Phthalsäurephenylmethylcarbinolester durch Brucin in die optischen Antipoden gespalten[1]).

Die Lösungsmittel wurden nach den für optische reine Lösungsmittel üblichen Methoden gereinigt[2]).

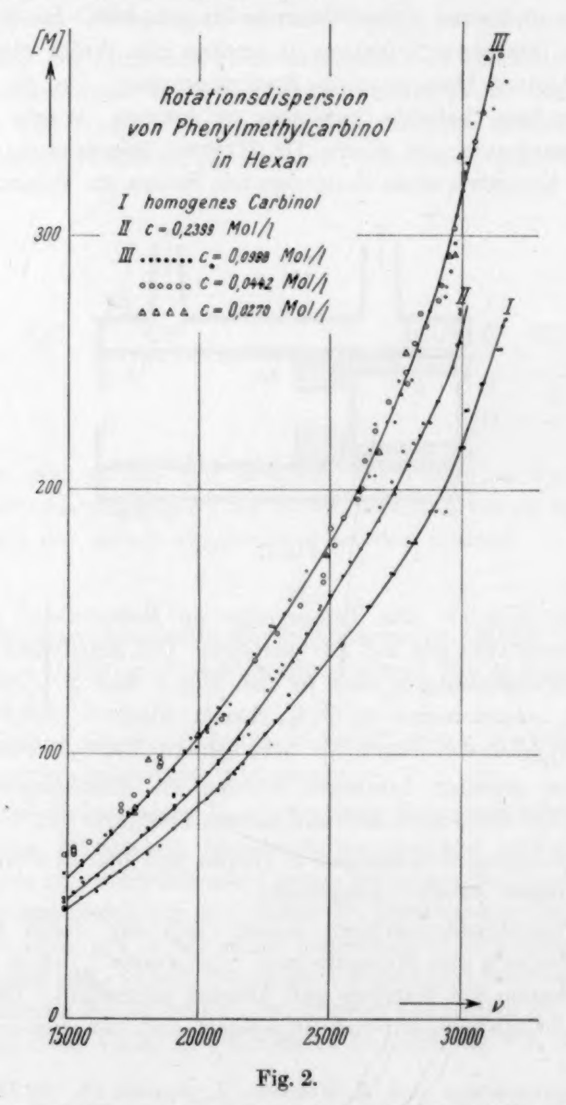


Fig. 2.

1) Pickard und Kenyon, J. chem. Soc. London 99, 145. 1911. 2) W. Herold und K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) 12, 165. 1931.

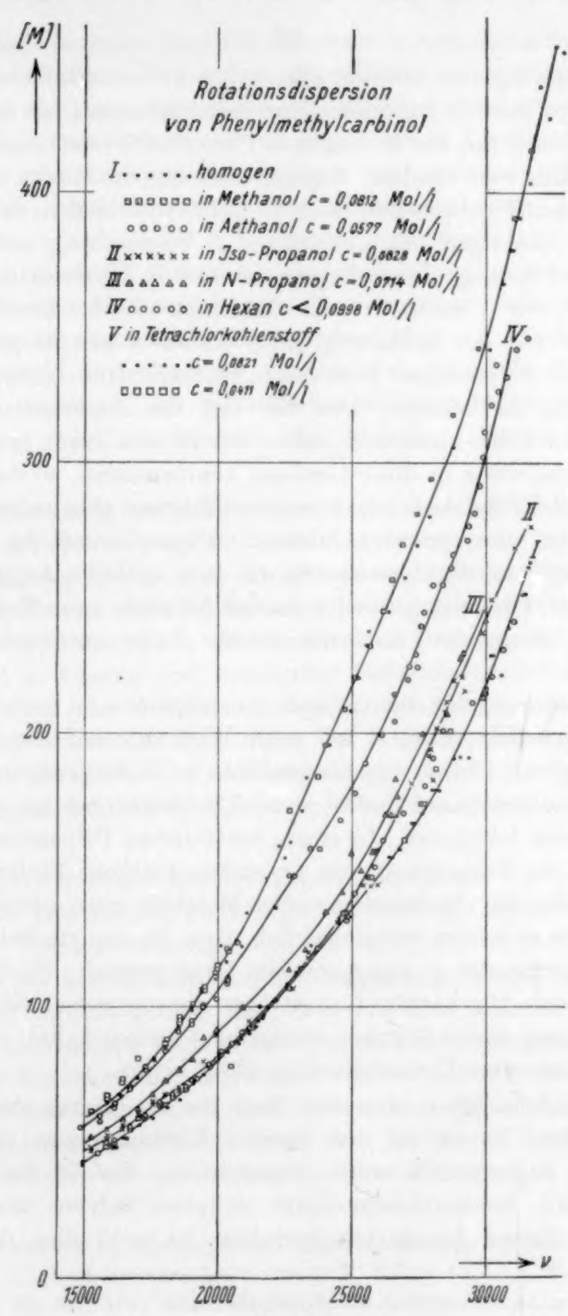

[M]
Rotationsdispersion
von Phenylmethylcarbinol
I . . . . . . homogen
in Methanol c = 0,0812 Mol/l
in Aethanol c = 0,0577 Mol/l
II × × × × × × in Jso-Propanol c = 0,0828 Mol/l
III in N-Propanol c = 0,0714 Mol/l
IV in Hexan c < 0,0998 Mol/l
V in Tetrachlorkohlenstoff
. . . . . . c = 0,0821 Mol/l
c = 0,0411 Mol/l
400
300
200
100
0
15000
20000
25000
30000
ν
I
II
III
IV

Fig. 3.

III.

Die Messung der Rotationsdispersion in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt, dass die Rotationsdispersionskurven der Alkohollösungen sowohl als auch die des homogenen Phenylmethylcarbinols der Lage nach einander sehr ähnlich, dagegen von den in Hexan und Tetrachlorkohlenstoff gemessenen Kurven sehr verschieden sind. Ferner zeigen die Lösungen mit zunehmender Verdünnung stets grössere molekulare Drehung. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit Messungen von VOLKMANN[1]) an Menthon. Nicht übereinstimmen können wir mit der Erklärung, die VOLKMANN hierfür gibt. VOLKMANN glaubt die geringere Drehung in stärkerer Konzentration darauf zurückführen zu können, dass ein Teil der Assoziationskomplexe aus zwei Molekülen zusammengesetzt ist, die sich durch symmetrische Aneinanderlagerung in ihrer Drehung kompensieren, so dass sich für die gleiche Zahl Moleküle im assoziierten Zustand eine andere Drehung ergibt als im entassoziierten Zustand. Diese Vorstellung kann aber nicht richtig sein, da ebensowenig wie zwei optische Antipoden miteinander zur Deckung gebracht werden können, zwei Moleküle vom gleichen Drehungssinn in symmetrische Lage zueinander geraten können.

Die Erklärung scheint vielmehr im folgenden zu suchen zu sein:

Die optische Aktivität ist nach W. KUHN auf die gekoppelte Schwingung von Paaren von Resonatoren im Molekül zurückzuführen. Diese Resonatorenpaare sind in je zwei Substituenten am asymmetrischen C-Atom lokalisiert. In einem bestimmten Dispersionsgebiet ist nun meist ein Substituent von besonders starkem Einfluss auf die Drehung. Bei der Assoziation zweier Moleküle einer optisch aktiven Substanz ist es weiter wahrscheinlich, dass die am stärksten polaren Gruppen zueinander in symmetrische Lage geraten. Sind nun diese Gruppen auch gleichzeitig Hauptträger der optischen Aktivität, so ist der Beitrag dieser Gruppen weitgehend ausgeschaltet, so dass nur noch ein geringerer Drehungsbetrag übrig bleibt.

Das Gleiche gilt in weiterem Sinn für die Lösung des Carbinols in Alkoholen. Es ist bei den starken Verdünnungen, die bei den Messungen angewandt wurden, anzunehmen, dass in den Lösungen hauptsächlich Assoziationsprodukte zwischen Solvens und Carbinol vorliegen. Diesen Assoziationsprodukten ist wohl allen das gemein-

[1]) VOLKMANN, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 161. 1930.

sam, dass sich in ihnen zwei *OH*-Gruppen in symmetrischer Stellung zueinander befinden. Das bisher nur zahlenmässig geringe Material lässt sichere Schlüsse noch nicht zu. Es scheint jedoch so zu sein, dass Lösungen von optisch aktiven Molekülen in Lösungsmitteln, die neben nicht sehr stark polaren Gruppen den „massgebenden“[1]) Substituenten der optisch aktiven Verbindung enthalten, unabhängig vom Solvens, gleiche oder fast gleiche molekulare Drehungen aufweisen. Um dies mit Sicherheit aussprechen zu können, bedarf es noch eingehender Untersuchungen. Man gewänne, falls unsere Vermutung zutrifft, einen leicht zugänglichen Weg zur Ermittelung des „massgebenden“ Substituenten, indem man nämlich systematisch Reihen von Lösungen der betreffenden Substanz in Lösungsmitteln, die je einen der Substituenten des aktiven *C*-Atoms enthalten, untersucht.

Unsere Deutung des gleichartigen Verhaltens der Alkohollösungen einerseits und des homogenen Carbinols andererseits findet bereits eine Bestätigung in den von Volkmann angeführten Messungen an Menthon in Aceton und Cyclohexanon, sowie in den dort angeführten Arbeiten von W. Leithe[2]). Ob die ähnliche Drehung auf das gleichartige Feld in Lösung und homogener Substanz zurückzuführen ist oder direkt auf die ähnlichen Anlagerungsprodukte, müssen jedoch erst noch systematische Messungen der Rotationsdispersion an Lösungen von einfachen $C\alpha\beta\gamma\delta$-Verbindungen unter Zusatz von variierten Mengen $R\alpha$-, bzw. $R\beta$-, bzw. $R\gamma$- bzw. $R\delta$-Molekülen entscheiden.

Dass bei derartigen Erklärungsversuchen grosse Vorsicht geboten ist, zeigt die Betrachtung der übrigen sekundären Carbinole. Dass bei diesen die Übereinstimmung zwischen den $[M]$ der Lösungen und denjenigen der homogenen Carbinole keineswegs immer sehr gut ist, mag darauf zurückzuführen sein, dass bei allen anderen Carbinolen ausser der *OH*-Gruppe noch weitere frei-drehbare Gruppen vorhanden sind, deren Rotation ihrerseits wieder zur Entstehung von Rotationsisomeren führen kann. Ausserdem bilden die komplizierten Carbinole leichter Anlagerungsprodukte mit den kleineren Methanol- und Äthanolmolekülen als mit Molekülen ihrer eigenen Art. Doch sind

---

[1]) W. Kuhn und K. Freudenberg, Natürliche Drehung der Polarisationsebene (Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik 8, III), S. 36. [2]) W. Leithe, Ber. Wien. Akad. **138**, 311. 1929 und frühere Arbeiten.

auch hier die bisherigen Messungen zu endgültigen Vergleichen noch nicht heranzuziehen, da sie fast alle in nur einer (zudem meistens recht konzentrierten) Lösung vorgenommen sind.

In der nachstehenden Tabelle sind zum Schluss zu jeder Lösung für vier Wellenlängen die Born-Ganssсhen Ausdrücke berechnet. Hierdurch ist an den aus den Rotationsdispersionskurven gewonnenen Ergebnissen nichts geändert, wenn auch die Übereinstimmung zwischen den in Alkohollösungen gemessenen Werten nicht mehr so gut ist wie zuvor. Es sind in die Tabelle nur die aus den Messungen der verdünntesten Lösungen sich ergebenden Werte aufgenommen, die allein vergleichbare Werte liefern.

Weitere Schlüsse können erst aus dem vervollständigten Material gezogen werden.

Tabelle der $\frac{[\alpha]}{n^2+2}$.

Wellenlänge	5016 Å	5876 Å	6678 Å
Carbinol, homogen	18·5	12·7	10·5
in Methanol	20·0	14·7	11·3
„ Äthanol	19·5	14·6	11·3
„ *n*-Propanol	22·1	15·6	12·3
„ iso-Propanol . . .	20·3	15·3	11·5
„ Hexan	27·0	18·9	15·3
„ CCl_4	25·7	18·7	14·7

Es sei uns gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Wolf für das an dieser Arbeit bewiesene Interesse sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln herzlich zu danken.

Der Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichtes sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei der verbindlichste Dank für die Erteilung von Stipendien an einen von uns (Bodenheimer) ausgesprochen sowie der Notgemeinschaft für die Überlassung eines Teils der optischen Hilfsmittel.

Über das Raman-Spektrum des Thiophens und Furans, sowie einiger ihrer Derivate.

Von

G. B. Bonino und R. Manzoni-Ansidei.

(Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Kgl. Universität in Bologna, Italien.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 1. 34.)

Es werden die Raman-Spektra der folgenden Verbindungen untersucht: Thiophen, 2-Methylthiophen, 2,5-Dibromthiophen, 2,3,5-Trichlorthiophen, Furan, Furfuralkohol, Furfurol, 2,5-Dimethylfuran, 2-Furylamin, Furan-α-carbonsäureäthylester.

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse werden die Konstitutionsformeln des Furankernes und des Thiophenkernes besprochen.

1. Thiophen und Derivate.

Das Raman-Spektrum des Thiophens war schon durch eine Arbeit von Venkateswaran[1]) im Jahre 1930 bekannt und diese Untersuchungen wurden vor kurzem[2]) von diesem Forscher zusammen mit den Messungen des Depolarisationskoeffizienten der Linien wiederholt. Es lagen aber bis heute über das Raman-Spektrum der Thiophenderivate keine Untersuchungen vor, obgleich diese, unserer Ansicht nach, zur Frage der Molekularstruktur des Thiophenkernes wünschenswert gewesen wären. Unsere Untersuchungen beziehen sich auf Thiophen, α-Methylthiophen, α,α'-Dibromthiophen, 1,3,5-Trichlorthiophen.

Herstellung der Substanzen.

Thiophen: Herkunft Firma Schuchardt-Görlitz. Das Produkt war schon sehr rein; mehrmals destilliert, siedete es konstant bei 84° bei gewöhnlichem Druck.

α-Methylthiophen: Bezogen aus der Sammlung des Institutes. Es wurde mehrmals fraktioniert und die Fraktion, die unverändert bei 112° bis 113° (760 mm) destilliert, der Untersuchung unterzogen.

α,α'-Dibromthiophen: Herkunft Firma Schuchardt-Görlitz. Es wurde einmal unter gewöhnlichem Druck destilliert und die Fraktion 210·5° bis 211° (760 mm) gesammelt, nach den Angaben von Meyer[3]). Diese Fraktion wurde noch zweimal unter vermindertem Druck im Vakuum destilliert.

---

[1]) Venkateswaran, Indian. J. Phys. **5**, 145. 1930. [2]) Phil. Mag. **15**, Nr. 97, 274. 1933. [3]) Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1489. 1885.

1,3,5-Trichlorthiophen: Herkunft Schuchardt. Einmal unter gewöhnlichem Druck destilliert und die Fraktion 206° bis 207° gesammelt, nach den Angaben von Rosenberg[1]). Diese Fraktion wurde noch zweimal im Vakuum destilliert.

Ergebnisse der Versuche.

Technik der Messungen. Die Ausführung der Messungen wurde schon in einer früheren Arbeit beschrieben. Wir benutzten einen 3-Prismen-Spektrographen (Zeiss), Lichtstärke $f = 1/5$, Format $6^1/_2 : 9$. So konnten wir eine grössere Dispersion als in früheren Untersuchungen über Pyrrole erreichen, denn damals benutzten wir eine $4^1/_2 : 6$-Kammer (Öffnung $f = 1/1{\cdot}9$).

Da dennoch die Ablesung einiger Aufnahmen, sei es wegen des starken Untergrundes, z. B. beim Trichlorthiophen, sei es wegen des Auftretens breiter Linien, schwierig ist, haben wir die Spektrogramme nur durch Interpolation mit der Hartmannschen Formel zwischen den Quecksilberlinien abgelesen.

Thiophen.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	3¹/₂	19825	e-3113	7	6¹/₂	22108	e-830
2	2	19857	e-3081	8	1¹/₂	22195	e-743
3	6	21534	e-1404	9	¹/₂	22247	e-691
4	4¹/₂	21582	e-1356	10	3	22336	e-602
5	4¹/₂	21862	e-1076	11	1	22492	e-446
6	5	21908	e-1030				

$\Delta\nu$: 446 (1), 602 (3), 691 (¹/₂), 743 (1¹/₂), 830 (6¹/₂), 1030 (5), 1076 (4¹/₂), 1356 (4¹/₂), 1404 (6), 3081 (2), 3113 (3¹/₂).

2-Methylthiophen.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	2¹/₂	19823	e-3115	11	3¹/₂	21863	e-1075
2	1¹/₂	19852	e-3086	12	0	21905	e-1033
3	3	20016	e-2922	13	2¹/₂	21969	e-969
4	1	20076	e-2862	14	3	22091	e-847
5	¹/₂	21398	e-1540	15	3¹/₂	22199	e-739
6	6¹/₂	21499	e-1439	16	4	22277	e-661
7	2	21561	e-1377	17	1¹/₂	22382	e-556
8	2	21588	e-1350	18	2¹/₂	22392	e-546
9	1¹/₂	21698	e-1240	19	2¹/₂ dif	22637	e-301
10	0	21785	e-1153	20	3 dif	22701	e-237

$\Delta\nu$: 237 (3 dif), 301 (2¹/₂ dif), 546 (2¹/₂), 556 (1¹/₂), 661 (4), 739 (3¹/₂), 847 (3), 969 (2¹/₂), 1033 (0), 1075 (3¹/₂), 1153 (0), 1240 (1¹/₂), 1350 (2), 1377 (2), 1439 (6¹/₂), 1540 (¹/₂), 2862 (1), 2922 (3), 3086 (1¹/₂), 3115 (2¹/₂).

---

[1]) Rosenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 650. 1886.

2,5-Dibromthiophen.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	½	19834	e-3104	7	1½	22234	e-704
2	6½	21529	e-1409	8	4	22284	e-654
3	3	21633	e-1305	9	1	22681	e-257
4	1½	21748	e-1190	10	3½	22700	e-238
5	1	21891	e-1047	11	3	22806	e-132
6	1	21946	e-992				

Δν: 132 (3), 238 (3½), 257 (1), 654 (4), 704 (1½), 992 (1), 1047 (1), 1190 (1½), 1305 (3), 1409 (6½), 3104 (½).

2,3,5-Trichlorthiophen.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	5½	21511	e-1427	7	1½	22463	e-475
2	3½	21635	e-1303	8	3	22494	e-444
3	1	21819	e-1119	9	3½	22526	e-412
4	4½	22255	e-683	10	4 dif	22580	e-358
5	1	22362	e-576	11	1½	22660	e-278
6	1	22392	e-546	12	5 dif	22766	e-172

Δν: 172 (5 dif), 278 (1½), 358 (4 dif), 412 (3½), 444 (3), 475 (1½), 546 (1), 576 (1), 683 (4½), 1119 (1), 1303 (3½), 1427 (5½).

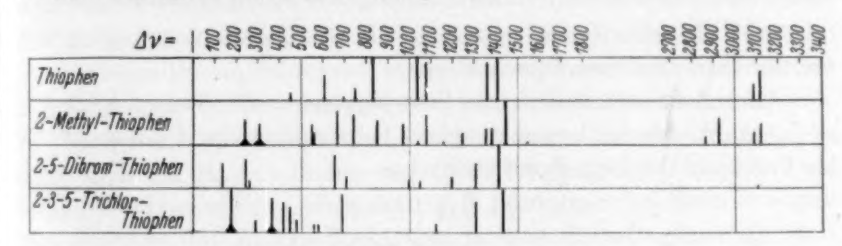


Fig. 1.

Besprechung der Resultate.

Man darf die Linien des Thiophens und seiner Derivate bei 3113 cm^{-1} und 3081 cm^{-1} den zur Richtung der Valenz parallelen Schwingungen des Wasserstoffatoms zuschreiben. Bekanntlich[1]) ist die Linie bei 3083 cm^{-1} vollkommen depolarisiert und deshalb entspricht sie keiner symmetrischen Schwingung[2]). Die andere Linie bei 3113 cm^{-1} zeigt einen Depolarisationsgrad bedeutend kleiner als 6 : 7; deshalb entspricht sie einer symmetrischen Schwingung der Wasserstoffkerne. Dasselbe gilt für das Raman-Spektrum des Pyrrols.

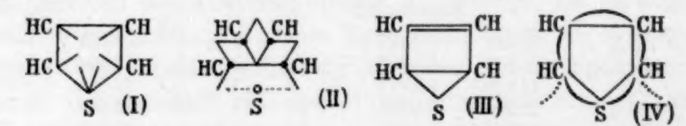
---

[1]) Phil. Mag. **15**, Nr. 97, 274. 1933. [2]) J. Cabannes, Ann. Soc. Espanola de Fis. y Quim. **30**, 265. 1932.

Alle bisher vorgeschlagenen Formeln für das Molekül des Thiophens zeigen eine Symmetrie, eine Ebene, die das Schwefelatom durchschneidet und senkrecht auf der Ringebene steht. Dies geht hervor aus den Formeln von KÉKULÉ:

HC——*CH*
‖ ‖
HC *CH*
\ *S* /

sowie aus den Formeln von BAMBERGER (I)[1]), CIAMICIAN-ANGELI (II)[2]), KAZAY (III)[3]), STEINKOPF (IV)[4]) usw.



Die Untersuchungen über das RAMAN-Spektrum bestätigen vollauf, dass die Symmetrie des Thiophenmoleküls aus einer Symmetrieebene oder mindestens Symmetrieachse, wie schon erwähnt, besteht.

Im Falle einer Symmetrieebene sieht die Theorie von CABANNES[5]) für die Zahl der Schwingungen vor:

Anzahl der symmetrischen Schwingungen $= S = 3\,m + 2\,h - 3$.

Anzahl der antisymmetrischen Schwingungen $= A = 3\,m + h - 3$, im Fall einer binären Symmetrieachse:

$$S = 3\,m + h - 2$$
$$A = 3\,m + 2\,h - 4,$$

wobei m die Anzahl der schwingenden symmetrischen Massen auf einer Seite der Symmetrieebene und h die der Massen, die durch die Symmetrieebene geteilt sind, darstellen.

Im Falle des Thiophens — in bezug auf die ringbildenden Atome und unter Ausschluss der H-Atome — erhält man:

$$m = 2,\ h = 1.$$

Deshalb sind die Schwingungen des Thiophenkernes im Falle einer Symmetrieebene oder Symmetrieachse folgende:

---

1) BAMBERGER, Lieb. Ann. **273**, 373. 1893. 2) CIAMICIAN-ANGELI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 1347. 1891. 3) KAZAY, Pharm. Post **41**, 993. 1908. 4) STEINKOPF, Lieb. Ann. **424**, 66. 1921. 5) CABANNES, Ann. Physique **18**, 312. 1932.

symmetrische Schwingungen	5
antisymmetrische Schwingungen	4
zusammen:	9.

Tatsächlich beobachteten wir im RAMAN-Spektrum des Thiophens neun RAMAN-Linien und daneben noch zwei Linien, die den Schwingungen der *CH*-Gruppe zuzuschreiben sind. Von diesen neun Linien (Fig. 1) sind fünf sehr stark und wenig depolarisiert, deshalb soll man sie als symmetrische Schwingungen auffassen (vgl. auch PLACZEK)[1]), die anderen vier Linien sind weniger intensiv und stark depolarisiert. Zu einem ähnlichen Resultat gelangten wir schon beim Pyrrol und vor kurzem beim Furan (Mitteilung folgt demnächst). Der RAMAN-Effekt zeigt uns also, dass Thiophen, Pyrrol und Furan dieselbe Symmetrie besitzen, nämlich eine senkrechte Ebene zur Ringebene, die das Schwefelatom durchschneidet, mindestens eine binäre Symmetrieachse. Die Annahme, die wir schon im Falle des Pyrrols gemacht haben[2]), dass nämlich die Valenzen $C-H$ in α- und β-Stellung verschiedene Richtungen haben, wäre in Einklang zu bringen mit dem Vorhandensein einer Symmetrieebene und nicht einer binären Symmetrieachse.

Jedenfalls wird durch das RAMAN-Spektrum beim Thiophen die Möglichkeit einer Pyramidenformel, wie sie KICHOF[3]) aus thermochemischen Betrachtungen in Vorschlag gebracht hat, vollkommen ausgeschlossen.

Wenn wir die verschiedenen Linien näher betrachten, so sieht man, dass die RAMAN-Linien der $C-H$-Bindung bei Thiophen (wie beim Pyrrol) im selben Gebiet der $C-H$-Bindungen des Benzols liegen. Das Studium des RAMAN-Spektrums beweist deshalb eindeutig, dass die $C-H$-Bindungen beim Thiophen einen ausgesprochenen aromatischen Charakter besitzen. Diese Tatsache findet eine Stütze in den chemischen Eigenschaften des Thiophens. Schon 1888 schrieb VICTOR MEYER[4]): „Ich nehme daher keinen Anstand, das Thiophen als einen aromatischen Stammkörper und seine Derivate, die chemisch und physikalisch von denen des Benzol kaum zu unterscheiden sind, als aromatische Substanzen zu bezeichnen.“

Diese Feststellung wurde später von verschiedenen Autoren[5]) bestätigt.

---

[1]) PLACZEK, Leipziger Vorträge **1931**, S. 92. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **22**, 21. 1933. [3]) KICHOF, Ch. Ztg. **28**, 113. 1924. [4]) VICTOR MEYER, Die Thiophengruppe, S. 276. Braunschweig 1888. [5]) Siehe z. B. STEINKOPF, Lieb. Ann. **424**, 61. 1921 und **430**, 78. 1923.

Wie schon beim Pyrrol fehlt auch im Raman-Spektrum des Thiophens und dessen Halogenderivate die Linie der Doppelbindung $-C=C-$. Diese Feststellung macht also sämtliche Formeln des Thiophens, die gewöhnliche Doppelbindungen $-C=C-$ enthalten, sehr unwahrscheinlich; was auch in Übereinstimmung mit den chemischen Eigenschaften des Thiophens steht. So bleibt also nur noch die Formel von Bamberger[1]) zu diskutieren.

Diese Formel findet eine Stütze vor allem darin, dass sie den Unterschied zwischen dem Thiophen und einem eventuellen aliphatischen cyclischen Sulfid zum Ausdruck bringt. Tatsächlich fehlen bei ihm die Eigenschaften eines aliphatischen Sulfides, wie z. B. der Geruch[2]), das Vermögen Alkylhalogene zu addieren und Sulfoxyde und Sulfone zu liefern. Schon 1903 hatten Autenrieth und Brüning[3]) ohne Erfolg versucht, Sulfone durch Oxydation des Thiophens mit Permanganat herzustellen. Die späteren Versuche von Lanfry[4]) — Oxydation des Thiophens mit Wasserstoffsuperoxyd — wurden von Hinsberg[5]) und von Steinkopf[6]) widerlegt. Letzter Autor lehnt diese Versuche entschieden ab, indem er schreibt: „Sulfoxyd und Sulfon des Thiophen existieren also bisher nicht."

Diese Unmöglichkeit, Sulfone aus dem Thiophen zu bekommen, ist in Übereinstimmung mit der Annahme, dass mindestens zwei Valenzen des Schwefels irgendwie im Thiophenkern beteiligt sind, wie die Bambergersche Formel zum Ausdruck bringt.

Diese Annahme wird auch gestützt durch die Verminderung der Refraktion des Schwefels beim Thiophen, wie schon 1894 Nasini und Carrara[7]) gezeigt haben.

Die Bambergersche Formel erklärt aber nicht die grossen chemischen Unterschiede zwischen der α- und β-Stellung im Thiophenmolekül. Es ist z. B. bekannt[8]), dass Cyanbromid sehr leicht mit Thiophen reagiert unter ausschliesslicher Bildung von α-Bromthiophen und α,α'-Dibromthiophen. Wenn man dieselbe Reaktion auf die α- und α'-alkylierte Thiophene ausdehnt, bekommt man nur schwer und mit minimaler Ausbeute β- und β'-halogensubstituierte Thiophene.

---

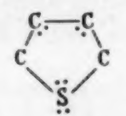
[1]) Bamberger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 1758. 1891. [2]) Steinkopf, Lieb. Ann. **424**, 65. 1921. [3]) Autenrieth und Brüning, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 183. 1903. [4]) Lanfry, C. r. **153**, 79. 1911. [5]) Hinsberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1611. 1915. [6]) Steinkopf, Lieb. Ann. **430**, 96/97. 1922. [7]) Nasini und Carrara, Gazz. **24**, 256. 1894. [8]) Steinkopf, Lieb. Ann. **429**, 81. 1922.

Man kann daraus schliessen, dass die Wasserstoffatome in α-Stellung beim Thiophen „reaktionsfähiger" sind als diejenigen in β-Stellung.

Da wir beim Pyrrol ähnliche Schwierigkeiten fanden, haben wir in einer früherer Arbeit[1]) allgemeine Betrachtungen über die Konstitution der ätherocyclischen 5-Ringe gebracht, die in Zusammenhang mit der Konstitution des Benzols stehen. Wir können deshalb diese Betrachtungen hier auf Thiophen ausdehnen. Wir nehmen an, dass die C-Atome in β-Stellung beim Thiophen elektrisch nicht äquivalent mit den C-Atomen in α-Stellung sind. Die entsprechende Elektronenkonfiguration bei diesen Atomen wäre deshalb folgende:

C-Atom in β-Stellung (negativ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^3\ {}^4S$,
C-Atom in α-Stellung (positiv) $1s^2\ 2s^1\ 2p^2\ {}^4P$,
S-Atom (neutral) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4\ {}^3P$.

Die Konstitution des Thiophenkernes wird also, in Anlehnung zu der des Pyrrols, folgendermassen symbolisch ausgedrückt:



Die Doppelpunkte bei den C-Atomen in β-Stellung und beim Schwefel sind symbolisch Elektronenpaare mit antiparallelen Spin (L-Niveau bei den C-Atomen, M-Niveau bei dem S-Atom).

Das Studium des Raman-Spektrums zeigt aber auch im Falle des Thiophens das Vorhandensein von mehr „Bindungen" als die, die man aus der Formel (I) ableiten kann, nämlich — wie beim Pyrrol — wäre hier die Annahme gerechtfertigt von einer Zwischenwirkung zwischen den $\beta-C$-Atomen und dem Heteroatom.

Aus einer Rechnung in erster Annäherung im Falle des Benzols (im Druck) ergibt sich die Möglichkeit von Zwischenwirkungen zwischen den Elektronen s mit antiparallelem Spin nach dem Schema:

(I) (II)

C^+ $1s^2\ 2s^1\ 2p^2\ {}^4P$
C^- $1s^2\ 2s^2\ 2p^3\ {}^4S$.

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **22**, 35. 1933.

Diesen Zwischenwirkungen, die mit punktierten Linien in der Figur mit (II) bezeichnet sind, würde eine Bildungsenergie entsprechen, die bedeutend kleiner ist als diejenige, die drei gewöhnlichen $C-C$-Bindungen entspricht. Man kann deshalb die Möglichkeit einer quantischen Resonanz zwischen Form (I) und Form (II) annehmen und aus dieser Resonanz den „aromatischen Charakter“ des Benzols ableiten, wie im Falle des Thiophens auf eine ähnliche Resonanz zwischen den Formen (Ia) und (IIa)

der aromatische Charakter zurückzuführen ist.

Um mit einem einzigen Symbol die Resonanz zwischen den beiden Formen (I) und (II) darzustellen, übertragen wir das für Benzol und Pyrrol vorgeschlagene Symbol[1]) auch auf Thiophen:



Dieses Symbol soll die aromatische Form dieser drei Stammkörper synthetisch ausdrücken[2]). Eine aus der Methode von SLATER[3]) abgeleitete Rechnung (im Druck) zeigt uns, dass die Resonanzenergie zwischen Form (I) und (II) genügt, um die Stabilität des „aromatischen Charakters“ zu erklären. Diese Rechnung beseitigt auch die Schwierigkeit, wie wir in einer früheren Arbeit[4]) aufmerksam gemacht haben,

---

[1]) Siehe Z. physikal. Ch. (B) **22**, 37. 1933; siehe auch BONINO, Mem. R. Acc. Sc. Bologna. Sitz. 12. März 1933 und Gazz. (im Druck). [2]) Auch L. PAULING und G. W. WHELAND (J. chem. Physics **1**, 362. 1933) haben vor kurzem eine Theorie des Benzols aufgestellt, in der sie den aromatischen Charakter des Benzols auf eine Resonanz zwischen den beiden KEKULÉschen Formeln zurückführen. Diese Auffassung stiess aber auf Schwierigkeiten, wenn man sie auf Thiophen, Pyrrol und Furan ausdehnt, wie schon L. PAULING bemerkt hat und wie wir in einer unserer nächsten Arbeiten besprechen werden. [3]) SLATER, Physic. Rev. **38**, 1109. 1931. [4]) Siehe Z. physikal. Ch. (B) **22**, 37. 1933.

auf die Möglichkeit einer Zwischenwirkung zwischen drei Elektronenpaaren s schliessen zu können. Dies hatte uns zu der Annahme geführt, dass die aromatische Bindung im Benzol aus drei Elektronenpaaren $s\ p$ statt drei Elektronenpaaren $s\ s$ gebildet ist.

Die Zwischenwirkung zwischen den $\beta-C$-Atomen und dem S-Atom beim Thiophen erklärt leicht die RAMAN-Linie bei etwa 1400 cm^{-1} im Spektrum des Thiophens, in gleicher Weise wie die Linie bei 1460 cm^{-1} im Spektrum des Pyrrols.

Mit der verschiedenen Elektronenkonstitution der α- und $\beta-C$-Atome kann man die verschiedene Schwingungsart der $C-H$-Bindung in α- und β-Stellung erklären: Die $C-H$-Bindung in α ist mit dem Elektron s des Kohlenstoffes gebildet oder besser quantentheoretisch ausgedrückt, die Bindungseigenfunktion des Kohlenstoffes in der $\alpha-C-H$-Bindung ist eine lineare Kombination von Elektronenfunktion s und p. Die Bindungseigenfunktion des Kohlenstoffes in der $\beta-C-H$-Bindung dagegen ist eine Elektronenfunktion p. Daher der Unterschied in der Reduktionsfähigkeit zwischen α- und β-Wasserstoffatomen.

Da zwei Elektronen des Schwefels im Kern beteiligt sind, ist einerseits das Nichtvorhandensein von Thiophensulfonen, andererseits die Verminderung der Refraktion des Schwefels beim Thiophen leicht zu verstehen.

Diese Auffassung der aromatischen Form steht in Einklang mit dem Fehlen von gewöhnlichen olefinischen Doppelbindungen $C=C$ im Thiophenmolekül, wie aus dem RAMAN-Spektrum hervorgeht.

Auch das chemische Verhalten des Thiophens spricht gegen die Anwesenheit von Doppelbindungen im Thiophenmolekül. Es ist z. B. längst bekannt[1]), dass Thiophencarbonsäure in alkalischem Medium nicht sofort Kaliumpermanganat entfärbt, wie es umgekehrt bei allen ungesättigten Säuren der Fall ist. Bemerkenswert sind auch die Unterschiede in der Reaktionsart zwischen Cyanbromid einerseits mit Thiophen, andererseits mit Inden; Cyanbromid wirkt auf Thiophen substituierend unter Bildung von α-Bromthiophen: auf Inden, bei welchem das RAMAN-Spektrum auch eine Doppelbindung aufweist[2]), dagegen addierend[3]), nach dem Schema:

---

[1]) A. v. BAEYER, Lieb. Ann. **245**, 149. 1888. [2]) Unveröffentlichte Beobachtung. [3]) Lieb. Ann. **430**, 84. 1922.

Das Raman-Spektrum des α-Methylthiophens weist eindeutig die Linien der aromatischen $C-H$-Bindung auf, dazu die bei 2922 cm^{-1}, die den aliphatischen $C-H$- oder CH_2-Bindungen zuzuschreiben ist. Alle Thiophenderivate — auch Dibrom- und Trichlorthiophen — zeigen eine ziemlich starke Linie bei etwa 1400 cm^{-1}. Diese Linie besitzt eine Analogie mit der Linie bei 1460 cm^{-1} im Spektrum des Pyrrols und seiner Derivate, eine Linie, die fast unabhängig von den Substitutionen im Pyrrolkern ist. Auch in der Thiophenreihe können wir dies bestätigen, indem die Linie bei 1400 cm^{-1} des Thiophens im Trichlorthiophen unverändert bleibt. Diese Abweichung in der Lage dieser Linie in den Thiophen- und Pyrrolderivaten ist mehr auf die rücktreibende zentrische Kraft als auf den Unterschied in den Massen der Heteroatome zurückzuführen.

Der Unterschied in der rücktreibenden Kraft bei der Bindung $C-N$ ($4{\cdot}86 \cdot 10^5$ Dyn) und bei der Bindung $C-S$ ($3{\cdot}01 \cdot 10^5$ Dyn)[1] erklärt uns in derselben Weise die Verschiebung der Linie der symmetrischen Schwingung $\alpha-\alpha'$ vom Pyrrol (1140 cm—^{1}) zum Thiophen (1076 cm^{-1}).

Das Spektrum des α-Methylthiophens ist komplizierter als das vom Thiophen, es zeigt die Linien der aromatischen $C-H$-Bindung und der aliphatischen CH-Bindung (Linie bei 3115 cm^{-1}, 3086 cm^{-1}, 2922 cm^1, 2862 cm^{-1}), ausserdem noch 13 Raman-Linien. Wahrscheinlich entspricht die Doppellinie bei 550 cm^{-1} nicht zwei Grundschwingungen, sondern rührt von der zufälligen Entartung[2]) der Linien 240 und 310 cm^{-1} her; die Summe deren Frequenzen stimmt mit der Linie bei 550 cm^{-1} überein. Abgesehen von den $C-H$-Linien sollen wir also 12 Linien den Grundschwingungen zuschreiben.

Beim α,α'-Dibromthiophen bekommen wir, abgesehen von den $C-H$-Linien, zehn Raman-Linien. Aus der Symmetrie des Moleküls

[1]) Kohlrausch, Smekal-Raman-Effekt, S. 154. Julius Springer, Berlin 1931.
[2]) Fermi, Mem. Acc. Ital. III, mem. 3 (1932).

schliesst man nach der CABANNESschen Theorie[1]) auf acht symmetrische und sieben antisymmetrische Schwingungen (die *H*-Atome ausgeschlossen); dagegen messen wir im RAMAN-Spektrum des α,α'-Dibromthiophens fünf starke und fünf schwache RAMAN-Linien. Zur Erklärung könnte man sich vorstellen, dass die zwei symmetrischen *CBr*-Gruppen bei den gesamten Schwingungen des Moleküls sich dem Grenzfall nähern, dass sie jede für sich wie eine einzige feste Masse schwingen. In diesem Falle ergibt die Theorie von CABANNES fünf symmetrische Schwingungen, die den fünf starken RAMAN-Linien entsprechen könnten, und vier antisymmetrische, welche den vier von den fünf schwachen RAMAN-Komponenten entsprechen würden. Die fünfte schwache RAMAN-Komponente findet eine Erklärung in der Schwingung des Bromatoms gegenüber dem gesamten Molekül; mit dem Werte von KOHLRAUSCH[2]) für die rücktreibende Kraft der $C-Br$-Bindung errechnet man für solche Schwingung den Wert $\nu = 288\ \text{cm}^{-1}$. Unsere Untersuchung beim α,α'-Dibromthiophen ergibt den Wert $261\ \text{cm}^{-1}$. In diesem Gebiet des RAMAN-Spektrums zeigen alle untersuchten substituierten Thiophene einige Linien. Da aber α-Methylthiophen und Trichlorthiophen zwischen 200 und $300\ \text{cm}^{-1}$ nur eine Linie, während α,α'-Dibromthiophen zwei Linien aufweisen, ist es nicht schwer darauf zu schliessen, dass eine von den zwei Linien der besprochenen Schwingung zwischen Bromatom und Molekül zuzuschreiben ist.

Eine ähnliche Linie würde man im RAMAN-Spektrum des Trichlorthiophens bei $422\ \text{cm}^{-1}$ errechnen (mit dem Wert $3{\cdot}12 \cdot 10^{-5}$ Dyn für die rücktreibende Kraft $C-Cl$) (KOHLRAUSCH); wir finden diese Linie bei $414\ \text{cm}^{-1}$.

Im Trichlorthiophen aber können wir zwei verschiedene Schwingungen $C-Cl$ erwarten, denn das *Cl*-Atom ist sowohl in α- wie in β-Stellung gebunden. Tatsächlich finden wir im RAMAN-Spektrum des Trichlorthiophens neben der Linie bei $414\ \text{cm}^{-1}$ eine zweite Linie bei $446\ \text{cm}^{-1}$, beide Linien fehlen absolut beim α,α-Dibromthiophen und α-Methylthiophen. Abgesehen von diesen Linien bleiben für den Thiophenkern im Trichlorthiophen—RAMAN-Spektrum fünf starke und fünf schwache Linien übrig. Die schwache Doppellinie bei 557 bis $567\ \text{cm}^{-1}$ entspricht nicht zwei Grundschwingungen, sondern nur einer;

---

[1]) CABANNES, Ann. Physique 18, 312. 1932. [2]) KOHLRAUSCH, SMEKAL-RAMAN-Effekt, S. 154. Julius Springer, Berlin 1931.

vielleicht liegt ihr eine zufällige Entartung der Linie bei 281 cm^{-1} ($2 \cdot 281 = 562$) mit der Linie bei 557 cm^{-1} zugrunde. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Zahl der Schwingungen des Thiophenkernes im Trichlorthiophen neun erreicht, von denen fünf stark und vier schwach sind, wie aus der Cabanneschen Theorie zu errechnen ist.

Die Linie bei 1350 cm^{-1} im Raman-Spektrum des Thiophens (entsprechend der Linie bei 1381 cm^{-1} im Raman-Spektrum des Pyrrols) verschiebt sich beim Dibrom- und Trichlorthiophen. Wir glauben aber nicht, dass diese Verschiebung in Zusammenhang steht mit der Verschiedenheit der Massen der Substituenten, denn diese Linie hat die gleiche Lage im Dibrom- wie im Trichlorthiophen. Wir halten es für wahrscheinlicher, dass die Verschiebung (etwa 50 cm^{-1}) auf die durch das Halogen auf die benachbarten Bindungen verursachten Störungen zurückzuführen ist. Ebenso verursacht der Unterschied in den Bindungskräften $C-S$ und $C-N$ die Verschiebung der Linie bei 1355 cm^{-1} im Thiophen nach 1381 cm^{-1} im Pyrrol.

Ein eingehenderes Studium dieser Raman-Linien wird uns auch die Kenntnis des Depolarisationsgrades näher bringen, und wir hoffen diese Arbeit bald aufnehmen zu können.

Zusammenfassend möchten wir hier nicht unterlassen, zu bemerken, dass auf Grund der chemischen Betrachtungen und des Studiums des Raman-Effektes die von uns für Thiophen und Pyrrol vorgeschlagene Konfiguration alle chemisch sowie physikalisch bekannten Tatsachen umfasst.

2. Furan und Derivate.

Unsere früheren Versuche über den Raman-Effekt[1]) in der Pyrrol- und Thiophenreihe veranlassten uns zu ähnlichen Untersuchungen in der Furanreihe, wo bis jetzt nur eine Messung des Raman-Spektrums des Furfurols durch S. S. Lu[2]) vorlag.

Unsere Untersuchungen auf diesem Gebiet beziehen sich auf Furan, Furfuralkohol, Furylaldehyd, α,α'-Dimethylfuran, Furylamin, Furan-α-carbonsäureäthylester.

Herstellung der Substanzen.

Furan: Bezogen von der Firma Fränkel & Landau, Berlin. Im CO_2-Strom destilliert, siedete es bei 31·5° bei gewöhnlichem Druck. Es wurde in einem Mikro-Raman-Rohr in CO_2-Atmosphäre eingeschmolzen.

---

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **22**, 21. 1933. [2]) S. S. Lu, Sci. Rep. Tohoku, Natl. Tsing Hua Univ. ser. A, **1**, 25 bis 32. 1931.

Furfuralkohol: Fränkel & Landau, Berlin. Zur Reinigung von kleinen Spuren Furfurol wurde die Substanz mit Natriumbisulfit mehrmals geschüttelt, dann gewaschen, gründlich getrocknet und zweimal unter vermindertem Druck destilliert. Es siedete bei 105°/50 mm.

Furfurol: Fränkel & Landau, Berlin. Mehrmals im Vakuum destilliert. Sdp. 161° bis 162° bei 765 mm.

α,α'-Dimethylfuran: Fränkel & Landau, Berlin. Gereinigt durch wiederholte Destillation. Sdp. 93° bei gewöhnlichem Druck.

Furylamin: Nach Ciamician und Dennstedt[1]) hergestellt. Es siedete bei 145°/750 mm.

Furan-α-carbonsäureäthylester: Nach Schiff und Tassinari[2]). Der Ester wurde durch fraktionierte Destillation im Vakuum rein gewonnen. Fp. 34°, Sdp. 161° bei 600 mm.

Sämtliche Substanzen waren vollkommen farblos und wurden zur Untersuchung in Mikro-Raman-Röhren in CO_2-Atmosphäre oder im Vakuum eingeschmolzen.

Die angewendete Apparatur war dieselbe, wie wir sie bei den Untersuchungen des Raman-Spektrums beim Thiophen beschrieben haben.

Ergebnisse der Versuche.

Furan.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	3	19778	e-3160	9	3	21953	e-985
2	1	19818	e-3120	10	$^1/_2$	21975	e-963
3	7	21455	e-1483	11	$1^1/_2$	22071	e-867
4	5	21560	e-1378	12	1	22096	e-842
5	6	21801	e-1137	13	$^1/_2$	22219	e-719
6	0	21858	f-1137	14	$^1/_2$	22329	e-609
7	3	21882	e-1056	15	$^1/_2$	22455	e-483
8	$1^1/_2$	21904	e-1034				

$\Delta\nu$: 483 ($^1/_2$), 609 ($^1/_2$), 719 ($^1/_2$), 842 (1), 867 ($1^1/_2$), 963 ($^1/_2$), 985 (3), 1034 ($1^1/_2$), 1056 (3), 1137 (6), 1378 (5), 1483 (7), 3120 (1), 3160 (3).

Furfuralkohol.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	1	19781	e-3157	9	$2^1/_2$	21725	e-1213
2	1	19819	e-3119	10	$1^1/_2$	21800	e-1138
3	$1^1/_2$ dif	19980	e-2958	11	$3^1/_2$	21868	e-1070
4	$1^1/_2$ dif	20035	e-2903	12	$2^1/_2$	21930	e-1008
5	3	21345	e-1593	13	$1^1/_2$	22034	e-904
6	8	21440	e-1498	14	$1^1/_2$	22060	e-878
7	$1^1/_2$	21493	e-1445	15	2	22317	e-621
8	$2^1/_2$	21561	e-1377	16	$1^1/_2$	22538	e-400

$\Delta\nu$: 400 ($1^1/_2$), 621 (2), 878 ($1^1/_2$), 904 ($1^1/_2$), 1008 ($2^1/_2$), 1070 ($3^1/_2$), 1138 ($1^1/_2$), 1213 ($2^1/_2$), 1377 ($2^1/_2$), 1445 ($1^1/_2$), 1498 (8), 1593 (3), 2903 ($1^1/_2$ dif), 2958 ($1^1/_2$ dif), 3119 (1), 3157 (1).

[1]) Ciamician und Dennstedt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1059, 1475. 1881.
[2]) Schiff und Tassinari, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 1814. 1878.

Furfurol.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	2	19798	e-3140	9	1	21725	e-1213
2	2	19818	e-3120	10	3½	21785	e-1153
3	9 dif	21249	e-1689	11	2½	21864	e-1074
4	10 dif	21272	e-1666	12	3	21924	e-1014
5	3½	21374	e-1564	13	1½	22016	e-922
6	10	21472	e-1466	14	1½	22062	e-876
7	6	21551	e-1387	15	2	22441	e-497
8	6	21576	e-1362				

$\Delta\nu$: 497 (2), 876 (1½), 922 (1½), 1014 (3), 1074 (2½), 1153 (3½), 1213 (1), 1362 (6), 1387 (6), 1466 (10), 1564 (3½), 1666 (10 dif), 1689 (9 dif), 3120 (2), 3140 (2).

2,5-Dimethylfuran.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	1	19821	e-3117	11	1	21851	e-1087
2	1	19960	e-2978	12	3	21918	e-1020
3	1	19984	e-2954	13	3	21949	e-989
4	3	20012	e-2926	14	1	22015	e-923
5	7	21367	e-1571	15	½	22154	e-784
6	2½	21433	e-1505	16	2½	22250	e-688
7	3	21487	e-1451	17	3½	22329	e-609
8	2½	21560	e-1378	18	0	22545	e-393
9	2½	21592	e-1346	19	3 dif	22655	e-283
10	3	21726	e-1212	20	3 dif	22673	e-265

$\Delta\nu$: 265 (3 dif), 283 (3 dif), 393 (0), 609 (3½), 688 (2½), 784 (½), 923 (1), 989 (3), 1020 (3), 1087 (1), 1212 (3), 1346 (2½), 1378 (2½), 1451 (3), 1505 (2½), 1571 (7), 2926 (3), 2954 (1), 2978 (1), 3117 (1).

2-Furylamin.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	1 dif	19617	e-3321	11	2½	21797	e-1141
2	1½	19792	e-3146	12	3	21871	e-1067
3	1½	19821	e-3117	13	1	21934	e-1004
4	1 dif	20014	e-2924	14	2	21976	e-962
5	1 dif	20087	e-2851	15	2	22009	e-929
6	3	21350	e-1588	16	1½	22058	e-880
7	7	21436	e-1502	17	2	22318	e-620
8	1½	21490	e-1448	18	1	22375	e-563
9	2	21555	e-1383	19	1	22517	e-421
10	2½	21726	e-1212				

$\Delta\nu$: 421 (1), 563 (1), 620 (2), 880 (1½), 929 (2), 962 (2), 1004 (1), 1067 (3), 1141 (2½), 1212 (2½), 1383 (2), 1448 (1½), 1502 (7), 1588 (3), 2851 (1 dif), 2924 (1 dif), 3117 (1½), 3146 (1½), 3321 (1 dif).

Furan-α-carbonsäureäthylester.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	1	19781	e-3157	12	1	21776	e-1162
2	1	19801	e-3137	13	$2^1/_2$	21824	e-1114
3	1 dif	19977	e-2961	14	2	21866	e-1072
4	1 dif	20052	e-2886	15	2	21934	e-1004
5	5 dif	21223	e-1715	16	3	22012	e-926
6	3	21370	e-1568	17	2	22059	e-879
7	$8^1/_2$	21468	e-1470	18	2	22079	e-859
8	$^1/_2$	21510	e-1428	19	$^1/_2$	22163	e-775
9	$3^1/_2$	21553	e-1385	20	0	22379	e-559
10	1	21642	e-1296	21	$^1/_2$	22432	e-506
11	$1^1/_2$	21715	e-1223	22	$1^1/_2$	22586	e-352

$\Delta\nu$: 352 ($1^1/_2$), 506 ($^1/_2$), 559 (0), 775 ($^1/_2$), 859 (2), 879 (2), 926 (3), 1004 (2), 1072 (2), 1114 ($2^1/_2$), 1162 (1), 1223 ($1^1/_2$), 1296 (1), 1385 ($3^1/_2$), 1428 ($^1/_2$), 1470 ($8^1/_2$), 1568 (3), 1715 (5 dif), 2886 (1 dif), 2961 (1 dif), 3137 (1), 3157 (1).

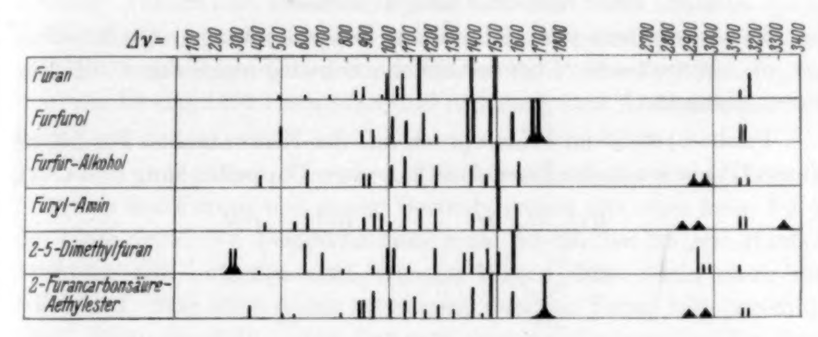


Fig. 2.

Diskussion der Ergebnisse.

Furan. Sämtliche Formeln, die die Autoren für Furan in chemischer Hinsicht vorgeschlagen haben, weisen eine Symmetrie auf, eine Symmetrieebene, die senkrecht zur Ringebene steht und die das Sauerstoffatom durchschneidet, oder zum mindestens eine binäre Symmetrieachse. Nach der Theorie von Cabannes würden dieser Symmetrie neun Grundschwingungen entsprechen (die Schwingungen der CH-Gruppen ausgenommen), von denen fünf symmetrisch und vier antisymmetrisch gegenüber der Ebene sind. Experimentell finden wir fünf starke Raman-Komponenten, die mit den theoretisch erwarteten übereinstimmen. Ausserdem finden wir aber sieben schwache Raman-Komponenten. Aber eine dieser schwachen Linien (bei 950 cm^{-1}) stellt wahrscheinlich keine Grundschwingung dar, sondern ist verursacht durch

eine zufällige Entartung der Linie 480^{-1} ($2 \cdot 480\ \mathrm{cm}^{-1} = 960\ \mathrm{cm}^{-1}$) mit der Grundschwingung bei $980\ \mathrm{cm}^{-1}$ [1]).

Es bleiben somit noch sechs schwache RAMAN-Linien statt vier, wie man theoretisch erwarten konnte. Wir führen diese Unstimmigkeit auf kleine Verunreinigungen des Furans zurück, die schwer zu entfernen sind; wir werden über diesen Punkt weitere Untersuchungen anstellen.

Bemerkenswert ist, dass im RAMAN-Spektrum des Furans ebenso wie bei dem des Thiophens und Pyrrols die Linie der Doppelbindung $C=C$ vollkommen fehlt.

Das Studium des RAMAN-Spektrums bei den Stammkörpern Thiophen, Pyrrol und Furan führt zu nachstehenden Folgerungen:

a) Vorhandensein im Molekül nur einer Symmetrieebene oder mindestens einer binären Symmetrieachse.

b) Abwesenheit von olefinischen Doppelbindungen $C=C$.

c) „Aromatische", benzolähnliche Schwingungen der $C-H$-Bindungen.

Punkt b) steht im Widerspruch mit der KEKULEschen Formel für Furan (I) sowie mit der Formel mit nur einer Doppelbindung $C=C$ (II)

HC——CH   HC——CH
HC   CH   HC   CH
O   O
(I)   (II)

Formel (II) war schon unwahrscheinlich gemacht durch die Arbeiten von HILL und SANGER [2]) über die Bromfurancarbonsäuren.

Die oben angeführten Folgerungen wären in Einklang zu bringen mit der zentrischen Formel von BAMBERGER [3]).

HC——CH
HC   CH
O

Diese Formel bietet aber einige Schwierigkeiten. Eine erste Schwierigkeit besteht darin, dass sie den ungesättigten Charakter der

[1]) Vgl. FERMI, Mem. Acc. Ital. III, mem. 3 (1932). [2]) HILL und SANGER, Lieb. Ann. **322**, 99. 1885. [3]) BAMBERGER, Lieb. Ann. **273**, 373. 1893.

Furanderivate gegenüber der entsprechenden Thiophenderivate[1]) nicht zum Ausdruck bringt. Ferner zeigt das RAMAN-Spektrum des Furans eine starke Linie bei 1135 cm^{-1} die man der symmetrischen Schwingung der C-Atome in α-Stellung zuschreiben soll; diese Linie, wie wir schon im Falle des Thiophens und Pyrrols[2]) erwähnten, rechtfertigt die Annahme, dass die C-Atome in α-Stellung nicht zentrisch, sondern nur einfach mit einem C-Atom und dem O-Atom in einem Winkel von 108° gebunden sind.

Die stärkeren RAMAN-Linien des Furans stimmen mit den stärkeren des Pyrrols fast überein, dagegen sind ihre Intensitätsverhältnisse gegenüber denen des Thiophens etwas verschieden. Bei einem Vergleich der RAMAN-Spektren, die zwar grundsätzlich sehr ähnlich sind, ergeben sich einige kleine Unterschiede, die uns gestatten, eine grössere Ähnlichkeit zwischen Pyrrol und Furan als zwischen diesen beiden Körpern und Thiophen anzunehmen. Bemerkenswert ist, dass auch die organischen Chemiker in diesem Punkt das Richtige empfanden, wie bereits 1891 CIAMICIAN und ANGELI[3]) zum Ausdruck gebracht haben.

Derivate des Furans. Die Untersuchungen der RAMAN-Spektren des Furans und seiner Derivate zeigen uns, dass beim Furan die Linie der $C=C$-Doppelbindung nicht vorhanden ist; die RAMAN-Spektren der Furanderivate dagegen weisen diese Linie stark und scharf auf. Man kann daher annehmen, dass das Furan eine „aromatische“ Form darstellt, seine Derivate dagegen die gewöhnliche Form mit Doppelbindungen besitzen. Bei näherer Betrachtung dieser Frage aber ist es nicht wahrscheinlich, dass die Furanderivate nicht den Grenzfall darstellen, in dem nur die olefinische Natur vorhanden ist. So ist z. B. bekannt, dass Furfurol die Eigenschaften eines aromatischen Aldehyds besitzt; trotzdem zeigt uns das RAMAN-Spektrum des Furfurols die Linie der $C=C$-Doppelbindung, obwohl weniger stark als bei anderen Furanderivaten.

Andererseits gibt α-Furancarbonsäure mit Brom Substitutionsderivate[4]) wie ein „aromatischer“ Körper, während das RAMAN-Spektrum des Furan-α-carbonsäureäthylesters eine Linie der Doppelbindung bei 1570 cm^{-1} zeigt. Wir können daher annehmen, dass bei den

---

[1]) Vgl. z. B. STEINKOPF, Lieb. Ann. **424**, 61. 1921. [2]) Vgl. Z. physikal. Ch. (B) **22**, 42. 1933. [3]) CIAMICIAN und ANGELI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 1347. 1891. [4]) HILL und SANGER, Lieb. Ann. **232**, 46. 1885.

Furanderivaten zwei Formen, eine „aromatische" und eine „olefinische", vorhanden sind. Diese Annahme findet eine Stütze durch die Betrachtung des RAMAN-Spektrums des Furfurols. Bekanntlich[1]) ist die RAMAN-Linie des CO in der Aldehydgruppe etwas verschoben bei Gegenwart einer Doppelbindung. Das kann uns erklären, dass wir im RAMAN-Spektrum des Furfurols zwei nicht gleichmässig verschobene Linien der $C=O$-Gruppe haben wie in einer Mischung zweier verschiedener Formen. Die charakteristische Linie des heterocyclischen Fünfringes in Furfurol und Dimethylfuran ist verdoppelt (die Linie der Doppelbindung $C=C$ in letzterer Substanz hat die grösste Stärke). Die „olefinische" Form im Gleichgewicht (oder in Resonanz) mit der „aromatischen" Form bei den Furanderivaten erklärt uns den ungesättigten Charakter dieser Substanzen. Die chemischen Eigenschaften[2]) sprechen wohl für das Vorhandensein der olefinischen Form, aber nicht in dem Masse wie das RAMAN-Spektrum (z. B. wie wir schon erwähnt haben, Brom unter gewöhnlichen Bedingungen addiert nicht an Furancarbonsäure, sondern substituiert Wasserstoffatome). Durch die RAMAN-Erregung vergrössern aber wahrscheinlich die Moleküle der Furanderivate ihre Energie und gehen aus der „aromatischen" Form in die „olefinische" Form über, da tatsächlich die olefinische Form, als weniger stabil, eine etwas grössere Energie enthält als die aromatische Form. Das erklärt die grössere Stärke der RAMAN-Linien im Spektrum der Furanderivate. In diesem Punkt sind weitere Untersuchungen im Gange. Die Anwesenheit einer Form mit Doppelbindungen wird auch gestützt durch die BAEYERschen Untersuchungen[3]). Dieser Forscher hat gefunden, dass eine Spur von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung von α-Furancarbonsäure sofort entfärbt, wie alle ungesättigten Säuren (α-Thiophencarbonsäure gibt diese Reaktion nicht).

Die Anwendung der CABANNESschen Theorie auf Furfurol spricht ebenso für das Vorhandensein der beiden Formen. Furfurol zeigt die RAMAN-Linie bei 1140 cm^{-1} sehr stark; sie entspricht einer symmetrischen Schwingung der α, α'-Kohlenstoffatome in Ringebene, aber senkrecht zur Symmetrieebene. Man muss daher annehmen, dass beim

[1]) KOHLRAUSCH und PONGRATZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1355. 1933; vgl. auch BONINO und CELLA, Mem. Acc. Ital. **3**, mem. 4, 1932. [2]) Vgl. z. B. TONNIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 1585. 1878. SANDERS, J. Am. chem. Soc. **15**, 133. 1894. MALAGUTI, Lieb. Ann. **32**, 41. 1858. HILL und JACKSON, J. Am. chem. Soc. **12**, 25. 1891 usw. [3]) BAEYER, Lieb. Ann. **245**, 149. 1888.

Furfurol die Carbonylgruppe nicht in der Ringebene liegt. Unter diesen Voraussetzungen sollte man im Furankern beim Furfurol neun Schwingungen erwarten, von denen fünf symmetrisch und vier antisymmetrisch sind. Bei Ausschluss der Linien, die den $C-H$-Schwingungen entsprechen, finden wir im Spektrum des Furfurol 13 Raman-Linien. Zwei von diesen Linien, nämlich die bei 1666 und 1689 sind der CO-Gruppe (eine in der aromatischen, eine in der olefinischen Form) zuzuschreiben, eine andere Linie bei 1564 cm^{-1} der Doppelbindung der olefinischen Form. Eine der beiden Linien bei 1387 cm^{-1} gehört mit grosser Wahrscheinlichkeit dem Furankern in der olefinischen Form an. Es bleiben also für den Furankern neun Linien übrig, von denen fünf stark und vier schwach sind, wie vorauszusehen war. Diese sind der Lage und Intensität nach (vgl. Fig. 2) den Linien des Furankernes beim Furan entsprechend und gehören der aromatischen Form des Furfurols an.

Was die graphische Darstellung der olefinischen Form des Furankernes betrifft, so ergibt sich keine Schwierigkeit; wir machen darauf aufmerksam, dass sie sich mit der Kekuléschen Formel deckt:

HC—CH
HC CH
O

Es ist nun noch für die „aromatische" Form eine geeignete graphische Darstellung zu finden. Wir können auch für Furan denselben Ausdruck des aromatischen Kernes anwenden, wie wir ihn für Benzol[1]), Pyrrol[2]) und Thiophen[3]) vorgeschlagen haben, nämlich:

HC—CH
HC CH
O

Wir verweisen hier auf die früheren Arbeiten und die darin enthaltenen Angaben für die nähere Erklärung dieser Formel. Hier wollen wir nur erwähnen, dass der Sauerstoff im Grundniveau $1s^2\,2s^2\,2p^4\,{}^3P$ ist.

Die aromatische Bindung wird gebildet durch eine Zwischenwirkung von zwei Elektronenpaaren der $\beta-C$-Atome und einem Elektronenpaar des Sauerstoffes. Es folgt daraus, dass das O-Atom

[1]) G. B. Bonino, Mam. R. Acc. Sc. Bologna. Sitz. 12. März 1933 und Gazz., im Druck. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **22**, 37. 1933. [3]) Siehe oben.

im Furankern nicht nur mit den $\alpha-C$-Atomen gebunden, sondern auch im Innern des Kernes beteiligt ist. Dies steht in Einklang mit der bekannten Tatsache, dass der Ringsauerstoff im Furankern widerstandsfähiger gegenüber der Hydrierung ist als der Sauerstoff in den Seitenketten. So fanden PADOA und PONTI[1]), dass die katalytische Hydrierung des Furfurols nach folgendem Schema verläuft (unter Anwendung unserer Symbole):

Man ersieht daraus, dass zur Hydrierung des Kernsauerstoffes zuerst die aromatische Bindung aufgelöst werden muss.

LANDRIEU, BAYLOCQ und JOHNSON[2]) haben auf Grund ihrer thermochemischen Messungen eine Feststellung gemacht, die in Einklang steht mit der Annahme, dass zwei Elektronen des Kernsauerstoffes im Kern irgendwie beteiligt sind. Diese Autoren finden nämlich einen kleineren Energieinhalt beim Furan (gegenüber dem Benzol), von 26·4 cal und drücken dies folgendermassen aus: „Le fait doit être sans doute rapporté a la présence dans le noyau furanique d'un atome d'oxygène, qui a, en quelque sorte, ‚brûlé' à l'interieur de la molécule une quantité équivalente de carbone."

Die Energieverminderung, verursacht durch die Bindung des hexaelektronischen aromatischen Systems im Furankern, erklärt uns in durchsichtigerer Weise den Gedanken der französischen Autoren.

Unsere aromatische Formel für Furan wird weiter bestätigt durch einige Betrachtungen über das elektrische Moment des Furanmoleküls. Bekanntlich besitzt das Furanmolekül ein kleineres elektrisches Moment[3]) als das Molekül des Tetrahydrofurans[4]).

$\mu = 0{,}63 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. $\mu = 1{,}71 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.

[1]) PADOA und PONTI, Atti Linc. **15**, 610. 1906. [2]) LANDRIEU, BAYLOCQ und JOHNSON, Bl. Soc. chim. France (4) **45**, 36. 1929. [3]) Vgl. HUNTER und PARTINGTON, J. chem. Soc. London **1931**, 2062. [4]) SMYTH und WALLS, J. Am. chem. Soc. **54**, 3230. 1932.

In der von uns vorgeschlagenen aromatischen Formel sind die zwei Elektronen des Sauerstoffes und die zwei Elektronenpaare der $\beta - C$-Atome nach der Mitte verschoben; hydriert man Furan zum Tetrahydrofuran, so entfernen sich die Schwerpunkte der elektrischen Ladungen mit Vermehrung des elektrischen Momentes.

Zum Schluss möchten wir zusammenfassend bemerken, dass der aromatische Charakter des Benzols, Thiophens, Pyrrols und Furans, der aus dem Studium der RAMAN-Spektren hervorgeht, in Einklang steht mit der Annahme einer quantenmechanischen Resonanz zwischen zwei aromatischen Formen, wie wir bereits in dieser und in früheren Arbeiten ausgeführt haben. Für die heterocyclischen Fünfringe und ihre Derivate darf man aber annehmen, dass in Resonanz mit der aromatischen Konfiguration auch die mit gewöhnlichen Doppelbindungen steht (für Pyrrol kommt auch die Pyrroleninform in Betracht). Die Menge, oder besser ausgedrückt die Wahrscheinlichkeit der olefinischen Form neben der aromatischen, ist beim Thiophen und beim nichtsubstituierten Pyrrol sehr gering, wächst aber bei den alkylierten Pyrrolen und Thiophenen und erreicht einen höheren Grad bei den Furanderivaten, wie uns das Studium des RAMAN-Spektrums bestätigte. In chemischer Hinsicht und immer in elementarer Weise wellenmechanisch ausgedrückt wäre zu sagen, dass das Molekül einer aromatischen Substanz vom Typus des Thiophens, Pyrrols und Furans durch eine eigene Funktion ψ charakterisiert ist. Diese Funktion ist eine lineare Kombination von anderen Funktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \ldots$, von denen jede für sich einer der möglichen Formen (z. B. der aromatischen, der olefinischen usw.) entspricht.

$$\psi = \xi_1 \psi_1 + \xi_2 \psi_1 + \xi_3 \psi_3 \ldots.$$

Nun sind aber die Koeffizienten ξ_i nicht nur verschieden im Falle der Stammsubstanzen Thiophen, Pyrrol und Furan, sondern auch in den Derivaten einer und derselben Reihe. Wir vermuten, dass auch äussere Einwirkungen, wie Lösungsmittel, Temperatur, Ionenkonzentration, photochemische Erregungen usw., auf diese Koeffizienten einen Einfluss ausüben, und diese Nuanzierung bedingt eine kontinuierliche chemische Labilität dieser Substanzen. Diese Labilität kann durch die üblichen Schemen der organischen Chemie nicht ausgedrückt werden. Tatsächlich ist, wie vor kurzem auch L. PAULING[1]) hervorgehoben hat, die Ausdruckskraft der Symbole in der klassischen organischen Chemie für manche Probleme ungenügend.

---

[1]) L. PAULING, J. chem. Physics **1**, 363. 1933.

Über das Raman-Spektrum einiger Pyrrolderivate.

II. Mitteilung.

Von

G. B. Bonino, R. Manzoni-Ansidei und P. Pratesi.

(Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Kgl. Universität in Bologna, Italien.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 1. 34.)

Es werden die Raman-Spektra der folgenden Pyrrolderivate untersucht: 2, 5-Dimethylpyrrol, 2, 4-Dimethylpyrrol, 2, 3, 4-Trimethylpyrrol, 2, 3, 5-Trimethylpyrrol, *N*-Methylpyrrol, Tetrachlorpyrrol, *α*-Pyrrolaldehyd, *α*-Pyrrolaldoxim, 2, 4-Dimethyl-5-formylpyrrol, *α*-Acetylpyrrol, 3, 3′-Diäthyl-5-5′-dimethylpyrroketon, 3, 3′-Dimethyl-5, 5′-diäthylpyrroketon, 3, 3′, 5, 5′-Tetramethyl-4, 4′-di-*n*-propylpyroketon.

Die Ergebnisse der Versuche werden diskutiert, wobei einige Betrachtungen über den chemischen Bau der betreffenden Molekeln entwickelt werden.

1. Methyl- und Halogenderivate.

In einer früheren Arbeit[1]) haben wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen über das Raman-Spektrum einiger Pyrrolderivate mitgeteilt. Unsere Ergebnisse haben gezeigt, dass der Raman-Effekt den sogenannten „aromatischen“ Charakter für den Pyrrolkern zum Ausdruck bringt. Andererseits entstanden bei der Erörterung des Raman-Spektrums Bedenken, ob tatsächlich im Pyrrolmolekül Doppelbindungen $-C=C-$ vorhanden seien.

Wir versuchten so durch theoretische Betrachtungen die Struktur des Pyrrolkernes besser erklären zu können und gelangten zu Ergebnissen, die uns veranlassten, das Studium des Raman-Effektes auch auf andere Pyrrolderivate auszudehnen.

Wir haben folgende Verbindungen der Untersuchung unterzogen: 2, 5-Dimethylpyrrol; 2, 4-Dimethylpyrrol; 2, 3, 4-Trimethylpyrrol; 2, 3, 5-Trimethylpyrrol; *N*-Methylpyrrol; Tetrachlorpyrrol; Tetrabrompyrrol; Tetrabrom-*N*-methylpyrrol.

Diese Untersuchungen konnten bestätigen, was wir in unserer ersten Arbeit hervorgehoben haben.

---

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **22**, 21. 1933.

Herstellung der Substanzen.

2,5-Dimethylpyrrol. Dieses Pyrrol verdanken wir Herrn Prof. H. FISCHER. Es wurde nach KNORR[1]) durch Decarboxylierung der 2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure gewonnen und siedete bei 165° (unkorr.).

2,4-Dimethylpyrrol. Es wurde aus dem 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol (KNORRsches Pyrrol) durch Verseifung und Decarboxylierung nach H. FISCHER und B. WALLACH[2]) hergestellt. Sdp. 162° bis 164° bei 720 mm.

2,3,4-Trimethylpyrrol. Aus dem 2,4-Dimethyl-3-formyl-5-carbäthoxypyrrol nach der WOLF-KISHNER-Methode[3]). Fp. 39°, Sdp. 71° bis 72° bei 10 mm.

2,3,5-Trimethylpyrrol. Aus dem 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol nach der WOLF-KISHNER-Methode[4]). Sdp. 76° bis 77° bei 16 mm.

N-Methylpyrrol. Nach CIAMICIAN und DENNSTEDT[5]) durch Einwirkung von Jodmethyl über Pyrrolkalium im eingeschmolzenen Rohr. Das Präparat enthielt noch Spuren freies Pyrrol und wurde von diesem durch wiederholte Destillation über metallisches Kalium vollkommen befreit. So gereinigt zeigte das *N*-Methylpyrrol nicht im geringsten die Linie bei 1140 cm^{-1}, die typisch für das freie Pyrrol ist und intensiv in dessen Spektrum erscheint. Sdp. 140° bei gewöhnlichem Druck.

Tetrachlorpyrrol. Nach MAZZARA[6]) durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Pyrrol in absolut ätherischer Lösung. Trotz wiederholter sorgfältiger Herstellung konnten wir die von diesem Verfasser angegebene Ausbeute nicht bestätigen. Aus Petroläther kristallisierte das Pyrrol in schönen weissen Nadeln vom Fp. 110° aus.

Tetrabrompyrrol. Durch Einwirkung von Brom auf Pyrrol in alkoholischer Lösung. Es kristallisiert aus Alkohol durch Zugabe von Wasser in weissen Schüppchen. Fp. 150°.

Tetrabrom-*N*-methylpyrrol. Aus Tetrabrompyrrol durch Einwirkung von Jodmethyl und Ätzkali in Methylalkohol[7]). Aus Ligroin umkristallisiert, lange seidenglänzende Nadeln vom Smp. 154° bis 155°.

Leider waren die Untersuchungen im Falle des Tetrabrompyrrols und dessen *N*-Methyläther in methylalkoholischer sowie in chloroformischer Lösung erfolglos, da die *Hg*-Linie (435·8 $\mu\mu$), die wir zur Erregung des RAMAN-Spektrums gebraucht haben, eine starke photochemische Wirkung auf diese Substanz ausübte. Unter denselben Bedingungen blieb dagegen Tetrachlorpyrrol unverändert.

---

[1]) KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1565. 1885. [2]) H. FISCHER und B. WALLACH, Lieb. Ann. **447**, 41. 1926. [3]) H. FISCHER und B. WALLACH, Lieb. Ann. **447**, 47. 1926; **450**, 140. 1926. [4]) Vgl. H. FISCHER und ZERWECK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 525. 1923. [5]) CIAMICIAN und DENNSTEDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2951. 1884. [6]) MAZZARA, Gazz. **32**, I, 512. 1902. [7]) VARDA. Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2871. 1888.

Wir beabsichtigen aber die Untersuchungen über Brompyrrole mit einer *Hg*-Linie von grösserer Wellenlänge, z. B. die bei 546 $\mu\mu$, zu wiederholen, um die photochemische Wirkung möglichst auszuschalten.

Ergebnisse der Versuche.

Die Messungen wurden mit der bei der Arbeit über Thiophene[1]) beschriebenen Apparatur ausgeführt. Das 2,3,4-Trimethylpyrrol haben wir in geschmolzenem Zustand, das Tetrachlorpyrrol in absolut methylalkoholischer und chloroformischer Lösung untersucht. Die Linien des Lösungsmittels sind in den Tabellen nicht eingetragen.

2, 5-Dimethylpyrrol.

Z	*I*	ν (cm^{-1})	Zuordnung	*Z*	*I*	ν (cm^{-1})	Zuordnung
1	1 dif	19559	e-3379	12	5	21904	e-1034
2	1½	19831	e-3107	13	5	21947	e-991
3	1	19961	e-2977	14	1½ dif	22173	e-765
4	3 dif	20011	e-2927	15	3	22248	e-690
5	3 dif	20036	e-2902	16	1	22289	e-649
6	½	21333	e-1605	17	1	22315	e-623
7	8	21424	e-1514	18	2 dif	22335	e-603
8	3	21480	e-1458	19	½	22453	e-485
9	3½	21571	e-1367	20	½	22546	e-392
10	4½	21680	e-1258	21	3½ dif	22641	e-297
11	½	21751	e-1187	22	4	22672	e-266

$\Delta\nu$: 266 (4), 297 (3½ dif), 392 (½), 485 (½), 603 (2 dif), 623 (1), 649 (1), 690 (3), 765 (1½ dif), 991 (5), 1034 (5), 1187 (½), 1258 (4½), 1367 (3½), 1458 (3), 1514 (8), 1605 (½), 2902 (3 dif), 2927 (3 dif), 2977 (1), 3107 (1½), 3379 (1 dif).

2, 4-Dimethylpyrrol.

Z	*I*	ν	Zuordnung	*Z*	*I*	ν	Zuordnung
1	1 dif	19565	e-3373	11	2	21693	e-1245
2	2	19846	e-3092	12	0	21783	e-1155
3	3 dif	20020	e-2918	13	½	21839	e-1099
4	2 dif	20073	e-2865	14	5	21951	e-987
5	½	21373	e-1565	15	2½	22232	e-706
6	6	21428	e-1510	16	4	22367	e-571
7	2½ dif	21486	e-1452	17	2	22558	e-380
8	3	21525	e-1413	18	3½	22629	e-309
9	4 dif	21553	e-1385	19	1	22686	e-252
10	4	21652	e-1286				

$\Delta\nu$: 252 (1), 309 (3½), 380 (2), 571 (4), 706 (2½), 987 (5), 1099 (½), 1155 (0), 1245 (2), 1286 (4), 1385 (4 dif), 1413 (3), 1452 (2½ dif), 1510 (6), 1565 (½), 2865 (2 dif), 2918 (3 dif), 3092 (2), 3373 (1 dif).

---

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **25**, 327. 1934.

2, 3, 4-Trimethylpyrrol.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	$^1/_2$ dif	19529	e-3409	11	$2^1/_2$	21638	e-1300
2	1	19818	e-3120	12	0	21719	e-1219
3	3 dif	20020	e-2918	13	2	21859	e-1079
4	2	20073	e-2865	14	2	21968	e-970
5	$^1/_2$	21353	e-1585	15	1	22025	e-913
6	6	21420	e-1518	16	2	22219	e-719
7	3 dif	21474	e-1464	17	$3^1/_2$	22254	e-684
8	3 dif	21499	e-1439	18	3	22396	e-542
9	6	21553	e-1385	19	2	22640	e-298
10	$2^1/_2$	21574	e-1364	20	2	22690	e-248

$\Delta\nu$: 248 (2), 298 (2), 542 (3), 684 ($3^1/_2$), 719 (2), 913 (1), 970 (2), 1079 (2), 1219 (0), 1300 ($2^1/_2$), 1364 ($2^1/_2$), 1385 (6), 1439 (3 dif), 1464 (3 dif). 1518 (6), 1585 ($^1/_2$), 2865 (2), 2918 (3 dif), 3120 (1), 3409 ($^1/_2$ dif).

2, 3, 5-Trimethylpyrrol.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	$^1/_2$ dif	19592	e-3346	10	$3^1/_2$	21646	e-1292
2	1	19859	e-3079	11	1	21781	e-1157
3	3 dif	20022	e-2916	12	5	21939	e-999
4	2	20073	e-2865	13	2	22175	e-763
5	$^1/_2$	21338	e-1600	14	2	22318	e-620
6	8 dif	21418	e-1520	15	$4^1/_2$	22364	e-574
7	3 dif	21478	e-1460	16	3	22625	e-313
8	2 dif	21498	e-1440	17	3	22678	e-260
9	4	21555	e-1383	18	3	22711	e-227

$\Delta\nu$: 227 (3), 260 (3), 313 (3), 574 ($4^1/_2$), 620 (2), 763 (2), 999 (5), 1157 (1), 1292 ($3^1/_2$), 1383 (4), 1440 (2 dif), 1460 (3 dif), 1520 (8 dif), 1600 ($^1/_2$), 2865 (2), 2916 (3 dif), 3079 (1), 3346 ($^1/_2$ dif).

N-Methylpyrrol.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	3	19808	e-3130	10	4	21854	e-1084
2	2	19835	e-3103	11	4	21884	e-1054
3	2	19996	e-2942	12	3	21976	e-962
4	1	20119	e-2819	13	2	22070	e-868
5	3	21434	e-1504	14	$1^1/_2$	22125	e-813
6	$1^1/_2$	21523	e-1415	15	$1^1/_2$	22250	e-688
7	7	21558	e-1380	16	$3^1/_2$	22278	e-660
8	$1^1/_2$	21613	f-1382	17	1	22331	e-607
9	6	21655	e-1283	18	$1^1/_2$	22584	e-354

$\Delta\nu$: 354 ($1^1/_2$), 607 (1), 660 ($3^1/_2$), 688 ($1^1/_2$), 813 ($1^1/_2$), 868 (2), 962 (3), 1054 (4), 1084 (4), 1283 (6), 1380 (7), 1415 ($1^1/_2$), 1504 (3), 2819 (1), 2942 (2), 3103 (2), 3130 (3).

Tetrachlorpyrrol.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	$3^1/_2$	21460	e-1478	4	2	22545	e-393
2	3	21555	e-1383	5	1	22772	e-166
3	1	22247	e-691	6	3	22787	e-151

$\Delta\nu$: 151 (3), 166 (1), 393 (2), 691 (1), 1383 (3), 1472 ($3^1/_2$).

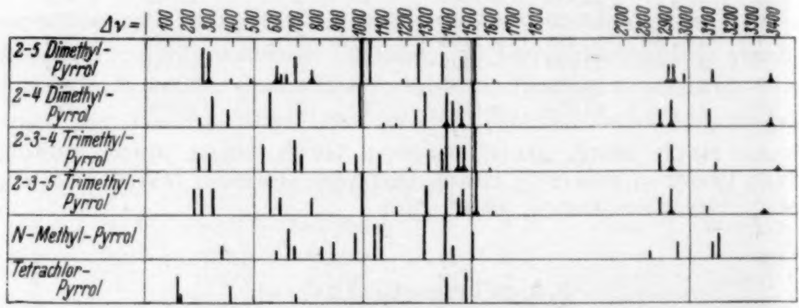


Fig. 1.

Diskussion der Ergebnisse.

Alle untersuchten Pyrrole, Tetrachlorpyrrol ausgenommen, zeigten die Linie der CH-Bindung. Bei den Methylpyrrolen finden wir bei etwa 3100 cm^{-1} Linien der aromatischen $C—H$-Bindung, zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} Linien, die der $C—H$-Bindung in den Gruppen CH_2 und CH_3 entsprechen.

Die N-freien Pyrrole zeigen eine diffuse Linie bei 3380 cm^{-1}, die typisch für die $N—H$-Bindung ist; diese Linie fehlt im N-Methylpyrrol.

Bei den methylierten Pyrrolen erscheint die Linie der CH_2-Gruppe zwischen 1400 und 1500 cm^{-1}. Die grössere Dispersion, die wir bei diesen Messungen erreicht haben, hat uns zu folgenden Feststellungen geführt: Die α-mono- und α-dimethylierten Pyrrole weisen eine einzige Linie der CH_2-Gruppe zwischen 1400 und 1500 cm^{-1}, die gleichzeitig α- und β-methylierten Pyrrole dagegen eine Verdoppelung dieser Linie auf. Das N-Methylpyrrol zeigt eine einzige Linie der CH_2-Gruppe zwischen 1400 und 1500 cm^{-1}.

Bekanntlich ist das chemische Verhalten der Methylgruppen in α- bzw. in β-Stellung verschieden[1]); das Raman-Spektrum gibt uns auch physikalisch diese Unterschiede wieder.

[1]) H. Fischer, Baumann und Riedl, Lieb. Ann. **475**, 205. 1929. H. Fischer und Scheyer, Lieb. Ann. **434**, 237. 1923. W. Siedel und H. Fischer, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **214**, 146. 1933. H. Fischer und E. Adler, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **197**, 248. 1931.

Wenn wir den Wert der RAMAN-Linie der CH_2-Gruppe in diesen Substanzen näher betrachten, so können wir feststellen, dass die Linie, die der α-gebundenen Methylgruppe entspricht, im Spektrum des 2,5-Dimethylpyrrols bei etwa 1458 cm^{-1} liegt. Beim 2,4-Dimethylpyrrol haben wir zwei Linien der CH_2-Gruppe, die eine bei 1452 cm^{-1}, die mit der beim 2,5-Dimethylpyrrol besprochenen übereinstimmt, die andere bei 1430 cm^{-1}, die wahrscheinlich der β-substituierten Methylgruppe zuzuschreiben ist. Die 2,3,5- und 2,3,4-Trimethylpyrrole zeigen auch die Linie der in α-Stellung gebundenen Methylgruppe bei etwa 1460 cm^{-1}, ausserdem auch eine gegen kleinere Frequenzen verschobene Linie, (1440 bzw. 1439 cm^{-1}), die der Methylgruppe in β-Stellung angehört. Tabelle 5 zeigt, dass die Methylgruppe beim N-Methylpyrrol eine auffallend kleine Frequenz besitzt, die in Vergleich nur mit der Methylgruppe in β-Stellung zu bringen ist.

In unserer ersten Mitteilung hatten wir für das Molekül des Pyrrols ein Schema vorgeschlagen, in dem jedes C-Atom in β-Stellung und auch das N-Atom die Substituenten mit einem 2 p-Elektron band. Dagegen nahmen die Bindungen zwischen C-Atomen in α-Stellung und Substituenten 2 s-Elektronen in Anspruch (oder besser ausgedrückt, könnten wir sagen, dass die Bindungsfunktion der C-Atome in α-Stellung aus einer linearen Kombination von Elektronenfunktionen besteht, die sicherlich einen bedeutenden Anteil an s-Elektronenfunktion enthält).

Diese Anschauung macht die oben angeführten Tatsachen verständlich.

Beim Tetrachlorpyrrol finden wir weder die Linien der aromatischen noch der aliphatischen CH-Gruppe zwischen 2800 und 3200 cm^{-1}, dagegen erscheinen die Linien des Pyrrolkernes bei etwa 1390 cm^{-1} und 1470 bis 1500 cm^{-1} sehr deutlich. Wenn VENKATESWARAN[1]) die Linie 1470 bis 1500 cm^{-1} beim Pyrrol den CH-Schwingungen zuschreibt, so können wir dies nicht bestätigen, da wir dieselbe Linie im Tetrachlorpyrrol beobachteten.

Wir finden diese Linie beim Pyrrol bei 1466 cm^{-1} und beim Tetrachlorpyrrol bei 1478 cm^{-1}, also beinahe unverändert, obwohl die Massen der Substituenten (Chlor und Wasserstoff) so verschieden sind. Dies bestätigt vollkommen, was wir in unserer früher zitierten Arbeit angenommen haben, nämlich, dass diese Linie typisch für den Pyrrolkern und beinahe unabhängig von der Masse der Substituenten ist.

---

[1]) VENKATESWARAN, Phil. Mag. 15, 263. 1933.

Dieser Befund bringt eine Analogie zwischen der Linie 1466 cm^{-1} des Pyrrols und der Linie 1580 bis 1590 cm^{-1} des Benzols. Wie aus den grundlegenden Arbeiten von KOHLRAUSCH und Mitarbeitern[1]) hervorgeht, bleibt diese Linie im Benzol auch von der Masse der Substituenten unabhängig; beim Hexachlorbenzol erscheint sie fast in derselben Lage wie beim Benzol.

Auch die Linie des Pyrrolkernes bei 1380 bis 1390 cm^{-1} (im Ultrarot inaktiv) bleibt bei den verschiedenen methylierten Pyrrolen und selbst beim Tetrachlorpyrrol beinahe unverändert und sehr intensiv. Die für das RAMAN-Spektrum des Pyrrolkernes charakteristischen Linien (die Linie der $\beta-\beta'-C$-Schwingung), die wir in der früheren Mitteilung[2]) als ω_β-Schwingung bezeichnet haben, die beim Pyrrol und Tetrachlorpyrrol etwa bei 1470 cm^{-1} liegt und bei den methylierten Pyrrolen den Wert bis 1520 cm^{-1} erreichen kann und die Linie 1380 bis 1390 cm^{-1}) stehen bei den hier untersuchten Pyrrolen in Einklang mit den Voraussetzungen, auf die wir in unserer früheren Arbeit hingewiesen haben.

Die RAMAN-Linie der $\alpha, \alpha'-C$-Schwingung (diese Schwingung wird durch die α-Substitution gestört[3]) fehlt in allen hier und in unserer früheren Arbeit untersuchten α-substituierten Pyrrolen.

Diese Linie fehlt aber auch im N-Methylpyrrol. Bedenkt man, dass die Methylgruppe im N-Methylpyrrol mit einer p-Valenz am Stickstoff gebunden ist (nämlich in z-Richtung, wenn $[x, y]$ die Ringebene darstellt), so wendet sich die Methylgruppe nach dem Pyrrolkern und dadurch wird die $\alpha-\alpha'-C$-Schwingung gestört. Es ist vielleicht auch nicht ausgeschlossen, dass diese Störung eine Wirkung auf die Reaktionsfähigkeit der α-Stellung bei den N-substituierten gegenüber den N-freien Pyrrolen ausübt.

Im RAMAN-Spektrum des N-Methylpyrrols und des Tetrachlorpyrrols fehlt die Linie der Doppelbindung, wie beim Pyrrol, vollkommen. Eine schwache Linie der $C=C$-Doppelbindung bei etwa 1600 cm^{-1} können wir auch hier bei den C-alkylierten Pyrrolen bestätigen. Dies ist auf die Zunahme der Wahrscheinlichkeit einer Form mit Doppelbindungen in Resonanz mit der aromatischen Form des Pyrrolkernes zurückzuführen (vgl. darüber die Arbeit über das RAMAN-Spektrum des Furans)[4]).

---

[1]) KOHLRAUSCH und Mitarbeiter, Wiener Ber. Abt. IIb, 141, 747. 1932. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **22**, 40. 1933. [3]) Z. physikal. Ch. (B) **22**, 43. 1933. [4]) Z. physikal. Ch. (B) **25**, 327. 1934.

2. Aldehyde und Ketone.

Das Interesse der organischen Chemie für die Eigenschaften der Aldehyde und Ketone der Pyrrolreihe veranlasste uns zu einer Untersuchung des RAMAN-Spektrums dieser Körper; es lagen bisher Untersuchungen nach dieser Richtung nicht vor.

Substanzen und ihre Herstellung.

α-Pyrrolaldehyd. Er wurde durch Einwirkung von Chloroform und Ätzkali auf Pyrrol nach H. FISCHER, BELLER und STERN[1]) hergestellt. Aus Petroläther umkristallisiert, lange weisse, seidenglänzende Nadeln vom Fp. 45°.

2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol. Nach H. FISCHER und ZERWECK[2]) aus dem 2,4-Dimethylpyrrol. Aus Wasser umkristallisiert, weisse Nadeln, Fp. 90°.

α-Pyrrolaldoxim, aus *α*-Pyrrolaldehyd und Hydroxylamin nach BAMBERGER[3]); aus Alkohol—Wasser umkristallisiert, Fp. 164·5°.

α-Acetylpyrrol. Nach B. ODDO[4]) durch Einwirkung von Acetylchlorid über das Chlorid des Magnesiumpyrrols hergestellt. Aus Alkohol—Wasser umkristallisiert, Fp. 90°.

3,3′-Diäthyl-5,5′-dimethyl-pyrroketon.

H — C_2H_5 H_5C_2 — H

H_3C — C — CH_3 (I)

NH O NH

Aus Alkohol mehrmals umkristallisiert, weisse Nadeln vom Fp. 186°.

3,3′-Dimethyl-5,5′-diäthyl-pyrroketon.

H — CH_3 H_3C — H

H_5C_2 — C — C_2H_5 (II)

NH O NH

Aus Alkohol, weisse Nadeln, Fp. 150°.

3,3′,5,5′-Tetramethyl-4,4′-di-*n* propyl-pyrroketon.

H_7C_3 — CH_3 H_3C — C_3H_7

H_3C — C — CH_3 (III)

NH O NH

Aus Alkohol, weisse Nadeln, Fp. 177°.

---

[1]) H. FISCHER, BELLER und STERN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1078. 1928. [2]) H. FISCHER und W. ZERWECK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 523. 1923. H. FISCHER und NENITZESCU, Lieb. Ann. **443**, 128. 1925. [3]) BAMBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 538. 1900. [4]) B. ODDO, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1012. 1910.

Die drei Pyrroketone, die uns von Herrn Geheimrat H. FISCHER zur Verfügung gestellt wurden, waren nach H. FISCHER und H. ORTH[1]) durch Einwirkung von Phosgen über die entsprechenden Magnesiumpyrrole hergestellt.

Alle untersuchten Substanzen sind fest; deshalb wurden die RAMAN-Spektren in gesättigter absolut methylalkoholischer Lösung und in Chloroform aufgenommen. In den Tabellen sind die Linien des Lösungsmittels weggelassen.

Ergebnisse der Versuche.

α-Pyrrolaldehyd.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	1	19812	e-3126	5	4	21851	e-1087
2	5 bd	21293	e-1645	6	2½	21984	e-954
3	3	21538	e-1400	7	1½	22069	e-869
4	5	21588	e-1350	8	2 dif	22436	e-502

$\Delta\nu$: 502 (2 dif), 869 (1½), 954 (2½), 1087 (4), 1350 (5), 1400 (3), 1645 (5 bd), 3126 (1).

α-Pyrrolaldoxim.

Z	I	ν	Zuordnung
1	4	21302	e-1636
2	3	21499	e-1439

$\Delta\nu$: 1439 (3), 1636 (4). (Unvollständig.)

2,4-Dimethyl-5-formyl-pyrrol.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	1	19790	e-3148	9	3	21809	e-1129
2	1 dif	20005	e-2933	10	3½ dif	21954	e-984
3	1 dif	20117	e-2821	11	1½	22086	e-852
4	5 bd	21313	e-1625	12	1	22362	e-576
5	3	21373	f-1622	13	3	22403	e-535
6	2	21555	e-1383	14	1½	22563	e-375
7	3	21582	e-1356	15	1	22676	e-262
8	5	21607	e-1331				

$\Delta\nu$: 262 (1), 375 (1½), 535 (3), 576 (1), 852 (1½), 984 (3½ dif), 1129 (3), 1331 (5), 1356 (3), 1383 (2), 1625 (5 bd), 2821 (1 dif), 2933 (1 dif), 3148 (1).

α-Acetylpyrrol.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	2	19971	e-2967	4	3	21571	e-1367
2	5 bd	21302	e-1636	5	3	21893	e-1045
3	4	21532	e-1406	6	3½	22009	e-929

$\Delta\nu$: 929 (3½), 1045 (3), 1367 (3), 1406 (4), 1636 (5 bd), 2967 (2).

---

[1]) H. FISCHER und H. ORTH, Lieb. Ann. **502**, 246. 1933.

3,3′-Diäthyl-5,5′-dimethyl-pyrroketon.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	1 dif	19979	e-2959	6	3	21564	e-1374
2	1¹/₂ dif	20098	e-2840	7	2	21627	e-1311
3	4¹/₂ bd	21395	e-1543	8	1¹/₂	21821	e-1117
4	3¹/₂	21457	e-1481	9	3	21933	e-1005
5	4¹/₂ dif	21519	e-1419	10	2	21169	e-769

$\Delta\nu$: 769 (2), 1005 (3), 1117 (1¹/₂), 1311 (2), 1374 (3), 1419 (4¹/₂ dif), 1481 (3¹/₂), 1543 (4¹/₂ bd), 2840 (1¹/₂ dif), 2959 (1 dif).

3,3′-Dimethyl-5,5′-diäthyl-pyrroketon.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	2	20018	e-2920	6	3¹/₂ dif	21605	e-1333
2	4¹/₂ bd	21399	e-1539	7	3	21814	e-1124
3	4	21451	e-1487	8	2	21931	e-1007
4	5 dif	21525	e-1413	9	2¹/₂	21964	e-974
5	3	21565	e-1373	10	2	21998	e-940

$\Delta\nu$: 940 (2), 974 (2¹/₂), 1007 (2), 1124 (3), 1333 (3¹/₂ dif), 1373 (3), 1413 (5 dif), 1487 (4), 1539 (4¹/₂ bd), 1920 (2).

3,3′,5,5′-Tetramethyl-4,4′-di-*n*-propyl-pyrroketon.

Z	I	ν	Zuordnung	Z	I	ν	Zuordnung
1	1¹/₂ dif	19981	e-2957	6	3	21565	e-1373
2	1¹/₂ dif	20084	e-2854	7	2	21609	e-1329
3	4 bd	21404	e-1534	8	1¹/₂	21804	e-1134
4	3	21454	e-1484	9	1	21855	e-1083
5	4¹/₂ dif	21520	e-1418	10	2	21951	e-987

$\Delta\nu$: 987 (2), 1083 (1), 1134 (1¹/₂), 1329 (2), 1373 (3), 1418 (4¹/₂ dif), 1484 (3), 1534 (4 bd), 2854 (1¹/₂ dif), 2957 (1¹/₂ dif).

Fig. 2.

Diskussion der Ergebnisse.

Bekannt sind die Diskussionen über die Konstitutionsfrage der Pyrrolaldehyde; wir wollen hier kurz die experimentellen Daten, auf die sie gegründet wurden, anführen.

Angeli[1]) und Alessandri[2]) haben für die Pyrrolaldehyde eine oxymethylenische Formel

$$\underset{N}{\bigcirc}-C\left\langle\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\right.$$

in Vorschlag gebracht auf Grund dessen, dass Angeli und Mitarbeiter verschiedene Pyrrolaldehyde als Natriumsalze nach der Claisenschen Reaktion isoliert haben. α-Pyrrolaldehyd liefert keine Hydroxamsäurereaktion mit Dioxyammoniak, dagegen fällt die Reaktion nach den erwähnten Autoren beim N-Methyl-α-pyrrolaldehyd und beim 1,2,5-Trimethyl-4-formyl-pyrrol positiv aus[3]). Dieses Verhalten spricht nach Angeli für eine oxymethylenische Formel für den Pyrrolaldehyd. Auch andere Aldehyde liefern nach H. Fischer[4]) keine Reaktion mit Benzolsulfohydroxamsäure.

H. Fischer und K. Smeykal[5]) haben die wichtige Feststellung gemacht, dass verschiedene N-substituierte Pyrrolaldehyde keine Hydroxamsäurereaktion liefern. Freilich steht dieses Verhalten in Widerspruch mit einer oxymethylenischen Form für die Pyrrolaldehyde. Die nicht N-substituierten Aldehyde unterscheiden sich von den N-substituierten durch keine entscheidende Reaktion; dies würde also für das Vorhandensein einer Formylgruppe in den Pyrrolaldehyden sprechen. Diese Aldehydnatur wird auch durch andere Reaktionen bestätigt, z. B. reagieren Pyrrolaldehyde mit Substanzen, die reaktionsfähige Methylengruppen enthalten (wie Cyanessigsäure, Nitroessigsäure usw.) unter Bildung der entsprechenden Kondensationsprodukte. Der α-Pyrrolaldehyd kondensiert sich leicht auch mit Ketonen[6]).

Übrigens fehlen bei vielen Phenolaldehyden, die zweifellos echte Aldehydnatur besitzen, manche typische Reaktionen der Formylgruppe[7]).

---

[1]) Angeli, Rend. Acc. Linc. (5), **17**, II, 360. 1908. [2]) Alessandri, Rend. Acc. Linc. (5) **23**, II, 93. 1914. [3]) Rend. Acc. Linc. (5), **24**, II, 194. 1915. [4]) H. Fischer und W. Zerweck, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1943, 1947. 1922. H. Fischer u. B. Weiss, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1195, 1200. 1923. [5]) H. Fischer und K. Smeykal, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2368. 1923. [6]) E. E. Lubrzynska, J. Russ. Ges. [chem.] **49**, 241. 1917. [7]) Pauly und v. Buttlar, Lieb. Ann. **383**, 230. 1911.

In bezug auf die Pyrroketone wissen wir, dass die Ketone vom Typus

$C - CH_3$
NH $\quad O$

die gewöhnlichen Eigenschaften der Ketofunktion zeigen. Bei den Dipyrrylketonen vom Typus

C
NH $\quad O$ $\quad NH$

ist die Carbonylgruppe zwischen den zwei Pyrrolkernen (Stellung „meso") in ihrer Ketofunktion gehemmt. Die Dipyrrylketone reagieren z. B. nicht mit Hydroxylamin, schwer mit Hydrazin usw.[1]).

Das Studium des Raman-Effektes bei den Pyrrolaldehyden und den Pyrroketonen hat nun interessante Resultate ergeben.

Aldehyde. Die untersuchten Pyrrolaldehyde haben zwischen 1600 und 1700 cm^{-1} eine sehr intensive und breite Linie ergeben, die in ihrer Form ganz ähnlich der Raman-Linie der Carbonylgruppe ist. Das α-Pyrrolaldoxin zeigt in diesem Gebiet eine Linie, die der Doppelbindung $C = N$ zuzuschreiben ist; diese Linie ist aber nicht breit und durch ihre Merkmale ist eine Verwechslung mit der Linie der CO-Gruppe ausgeschlossen. Was die Lage der Linie der Carbonylgruppe bei den Pyrrolaldehyden betrifft, so finden wir, dass sie gegen kleinere Frequenzen gegenüber der gewöhnlichen Lage der CO-Linie bei den aromatischen und aliphatischen Aldehyden verschoben ist. Z. B. zeigen Acetaldehyd und Propionaldehyd die Linie der CO-Gruppe bei 1716 bzw. 1719 cm^{-1} [2]), Benzaldehyd bei 1700 cm^{-1} [2]); wir finden für den α-Pyrrolaldehyd die Linie der CO-Gruppe bei 1645 cm^{-1} und für den 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol bei 1625 cm^{-1}. Kleine Verschiebungen der Lage der CO-Linie waren schon in manchen Fällen beobachtet worden; in dieser Hinsicht weisen wir auf die bedeutende Arbeit von Kohlrausch und Pongratz[3]) hin, wo gezeigt wird, dass eine Konjugation der $C = O$-Gruppe mit einer $C = C$-

[1]) H. Fischer und H. Orth, Lieb. Ann. **502**, 246. 1933. [2]) Kohlrausch, „Smekal-Raman-Effekt", S. 314. Julius Springer, Berlin 1931. [3]) Kohlrausch und Pongratz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1355. 1933.

Doppelbindung oder mit einem aromatischen Benzolkern eine Verschiebung gegen kleinere Frequenzen hervorruft. In diesem Falle ist aber die Verschiebung der Lage der CO-Linie geringer als die, die wir bei den Pyrrolaldehyden beobachtet haben. Man kann daraus schliessen, dass die $C=O$-Bindung bei den Pyrrolaldehyden eine grössere Störung erleidet. Auf diese Störung kann man wahrscheinlich die den Pyrrolaldehyden eigentümlichen Eigenschaften zurückführen, ohne damit besondere Annahmen, wie eine oxymethylenische Formel oder eventuell eine semipolare $:C$—O-Bindung, machen zu dürfen.

Eine nähere Betrachtung kann uns das Verständnis dieser Störung der CO-Gruppe bei den Pyrrolaldehyden erleichtern. Das Raman-Spektrum der Pyrrolaldehyde zeigt uns, dass die typische Linie des Pyrrolkernes bei 1460 bis 1500 cm^{-1} [die nach unseren Versuchen[1]) ganz unabhängig von der Masse der Substituenten am Pyrrolkern ist], stark gegen die kleineren Frequenzen bei diesen Aldehyden verschoben ist. So finden wir diese Linie für den α-Pyrrolaldehyd bei 1400 cm^{-1}, für den 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol bei etwa 1370 cm^{-1} (Mittelwert).

Die andere, für den Pyrrolkern charakteristische Linie, die wir auch unabhängig von der Masse der Substituenten am Pyrrolkern fanden, nämlich die Linie, die beim Pyrrol bei 1377 cm^{-1} liegt, ist im α-Pyrrolaldehyd bis 1350 cm^{-1} und im 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol bis 1331 cm^{-1} verschoben.

Diese Beobachtungen stützen also die Annahme einer gegenseitigen Störung zwischen dem Pyrrolkern und der Carbonylgruppe bei den Pyrrolaldehyden.

Im Raman-Spektrum der Dipyrrylketone finden wir eine sehr breite und diffuse Linie vom gleichen Aussehen wie die Linie der CO-Gruppe bei den Pyrrolaldehyden, aber dieser gegenüber, um etwa 100 cm^{-1} gegen kleinere Frequenzen verschoben ist. Wir sehen diese Linie bei etwa 1550 cm^{-1} in den Dipyrrylketonen als die typische Linie der „meso"—CO-Gruppe an. Dass es sich hier nicht um eine Linie des Pyrrolkernes handelt, ergibt sich aus der Tatsache, dass α-Acetylpyrrol bei etwa 1550 cm^{-1} gar keine Linie, sondern bei 1640 cm^{-1} die Linie der Carbonylgruppe aufweist. Dagegen ist das Gebiet im Raman-Spektrum der Dipyrylketone zwischen 1550 und 1770 cm^{-1} vollkommen frei von Linien.

---

1) Siehe oben.

Die bedeutend grössere Verschiebung der RAMAN-Linien der *CO*-Gruppe gegen kleinere Frequenzen bei den Dipyrrylketonen gegenüber der bei den Pyrrolaldehyden beweist uns eine entsprechend grössere Störung der „meso"$-CO$-Gruppe gegenüber der *CO*-Gruppe in den Pyrrolaldehyden.

Im Falle der Pyrrolaldehyde wurde die Beteiligung des Pyrrolkernes an der Störung der *CO*-Gruppe durch die aussergewöhnliche Verschiebung der zwei charakteristischen Linien des Pyrrolkernes, nämlich die 1460 cm^{-1} und die 1380 cm^{-1} bestätigt.

Das RAMAN-Spektrum zeigt bei den Dipyrrylketonen eine noch grössere Verschiebung der beiden oben erwähnten Linien des Pyrrolkernes. Wir sehen bei den Dipyrrylketonen vier RAMAN-Linien von bedeutender Stärke im Gebiet zwischen 1300 und 1500 cm^{-1}. Zwei dieser Linien und zwar die zwischen 1400 und 1500 cm^{-1}, nämlich die bei 1487 cm^{-1} und bei 1413 cm^{-1} für das 3,3'-Dimethyl-5-5'-diäthyl-pyrroketon (I), die bei 1481 cm^{-1} und bei 1419 cm^{-1} für das 3,3'-Diäthyl-5,5'-dimethyl-pyrroketon (II) und die bei 1484 cm^{-1} und bei 1418 cm^{-1} für das 3,3'-5,5'-Tetramethyl-4,4'-di-*n*-propyl-pyrroketon (III) können wir wahrscheinlich den Gruppen CH_2 zuschreiben. Denn, wie wir in dieser Arbeit gezeigt haben[1]), weisen die in α- und β-Stellung alkylierten Pyrrole, wie es hier der Fall ist, zwei Linien der CH_2-Gruppe zwischen 1400 und 1500 cm^{-1} auf; nur in einer Stellung alkylierte Pyrrole nur eine Linie.

Auf Grund dieser Annahme ist zu ersehen, dass die zwei charakteristischen Linien des Pyrrolkernes bei 1470 und 1381 cm^{-1}, die beim Pyrrolaldehyd bis 1400 bzw. 1356 cm^{-1} verschoben sind, bei den Dipyrrylketonen eine noch grössere Verschiebung erleiden, nämlich bis 1373 cm^{-1} bzw. 1333 cm^{-1} für Keton (I), bis 1373 bzw. 1329 cm^{-1} für Keton (II) und bis 1374 bzw. 1311 cm^{-1} für Keton (III).

Wollten wir von den beiden der CH_2-Gruppen zugeordneten Linien nur eine den CH_2-Gruppen zuschreiben, was wir für unwahrscheinlich halten, so würden wir zu demselben Resultat gelangen, dass nämlich die charakteristischen Linien des Pyrrolkernes bei den Dipyrrylketonen stark verschoben sind.

Wir können unsere Beobachtungen dahin zusammenfassen, dass zwei Pyrrolkerne auf die zwischen ihnen gebundene $C=O$-Gruppe eine grössere Wirkung ausüben als ein einzelner Pyrrolkern; das ergibt

[1]) Siehe oben.

sich — nach dem Gesagten — aus dem Vergleich zwischen Dipyrrylketonen und Pyrrolaldehyden und noch deutlicher aus dem Vergleich zwischen Dipyrrylketonen und α-Acetylpyrrol. Bei diesem rückt die CO-Linie wieder gegen die Normallage.

Wir glauben die Störung der CO-Gruppe weder auf den aromatischen Charakter des Kernes, noch auf die besondere Natur der aromatischen heterocyclischen Fünfringe zurückführen zu dürfen, da die Störung einerseits bei den Aldehyden und Ketonen der Benzolreihe, andererseits bei den Furanaldehyden allgemein fehlt. Es bleibt nur übrig anzunehmen, dass die Ursache dieser Erscheinung in den elektronischen und quantenmechanischen Eigenschaften des Stickstoffatoms, das an der Bildung der aromatischen Bindung des Pyrrolkernes beteiligt ist, zu suchen ist.

Um in diese Frage mehr eindringen zu können, sind weitere Versuche und Untersuchungen im Gange.

Wir möchten an dieser Stelle Herrn Geheimrat Prof. Hans Fischer für das grosse Interesse und die wertvolle Unterstützung, die er unserer Arbeit entgegengebracht hat, herzlichst danken. Alle untersuchten Substanzen wurden im Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in München hergestellt.

Ebenso sind wir (G. B. Bonino) der „Fondazione Volta“ und (P. Pratesi) der „Fondi Morselli“ zu grösstem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. N. Parravano in Rom danken wir beide für sein Entgegenkommen.

Über die Desaktivierung der chemisch aktivierten Oxalsäure.

Von

K. Weber.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der technischen Fakultät der Universität Zagreb.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 31. 1. 34.)

Es wird gezeigt, dass die durch Einwirkung geringer Mengen von Kaliumpermanganat in einen aktiven, reaktionsfähigeren Zustand überführte Oxalsäure durch Zusatz von Phenolen, sowie organischen Farbstoffen wieder desaktiviert wird, wobei die Reaktionsfähigkeit der Oxalsäure mit zunehmender Fremdstoffkonzentration exponentiell abnimmt. Ein chemischer Umsatz der desaktivierend wirkenden Substanzen konnte nicht festgestellt werden und daher kommt die Annahme einer chemischen Veränderung der Oxalsäure durch die Aktivierung nicht in Frage. Die untersuchten Farbstoffe wirken um so stärker desaktivierend, je positiver ihr Normal-Redoxpotential ist, was deutlich für die Anwendbarkeit der E. Baurschen Sensibilisierungs-Desensibilisierungstheorie spricht.

Einleitung und Versuchsmethode.

Die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf im Überschuss vorhandene Oxalsäure wurde eingehend von F. Oberhauser und W. Hensinger[1]) studiert. Als wichtigstes Ergebnis konnten diese Forscher feststellen, dass sich die bei der Reaktion zwischen $KMnO_4$ und der Oxalsäure freiwerdende Energie auf einen Teil der überschüssigen Oxalsäure überträgt und diese in einen aktiven, reaktionsfähigeren Zustand versetzt. Solche aktivierte Oxalsäure vermag z. B. bei 70° C Quecksilberchlorid mit relativ grosser Geschwindigkeit zu Kalomel zu reduzieren. Bei Zimmertemperatur bleibt die Aktivität der mit $KMnO_4$ behandelten Oxalsäure mehrere Stunden erhalten, nimmt aber dauernd ab und ist nach etwa 24 Stunden gerade noch nachweisbar. Bei erhöhter Temperatur nimmt die Aktivität rascher ab und bei Siedehitze ist die Rückumwandlung in normale Oxalsäure in einigen Minuten beendet.

---

[1]) F. Oberhauser und W. Hensinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 521. 1928. F. Oberhauser und J. Schormüller, Lieb. Ann. **470**, 111. 1929.

Diese Befunde der genannten Forscher verdienen besondere Beachtung, weil es sich bei der aktivierten Oxalsäure scheinbar um einen energiereichen Zustand handelt, den man wahrscheinlich mit dem durch Einstrahlung von Licht herbeigeführten angeregten Zustand bei photochemischen Reaktionen in enge Beziehung wird bringen können, was für die photochemische Kinetik sicher nicht ohne Bedeutung ist. Da andererseits versucht wurde, die Befunde von OBERHAUSER und Mitarbeitern durch eine chemische Veränderung der Oxalsäure zu erklären[1]), habe ich einen einwandfreien experimentellen Beweis für die Existenz der aktiven Oxalsäure gesucht. Diesen glaube ich durch die hier beschriebene Versuchsreihe erbringen zu können, die sich mit der Wirkung von einigen Substanzen auf die aktivierte Oxalsäure befasst, welche als charakteristische negative Katalysatoren gegenüber photochemischen Reaktionen bekannt sind.

Als Mass für die Aktivität der Oxalsäure diente — wie bei den Versuchen von OBERHAUSER — ihre reduzierende Wirkung dem $HgCl_2$ gegenüber. Diese reduzierende Wirkung wurde bei Zusatz verschiedener Mengen der desaktivierend wirkenden Substanzen quantitativ gemessen. Die benutzte Versuchsmethode war kurz folgende. Eine Lösung von 10 cm³ Kaliumoxalat (1·0 Mol/Liter), 25 cm³ HCl (0·1 norm.) und 28 cm³ H_2O wurde bei ständigem Durchleiten von CO_2 in einem Thermostaten auf 35° erwärmt, 2 cm³ $KMnO_4$-Lösung (0·1 norm.) hinzugefügt und 10 Minuten im Thermostaten belassen. Nun wurde die Lösung in einem zweiten Thermostaten — gleichfalls in Kohlensäureatmosphäre — 3 Minuten auf 70° erwärmt, wodurch die Reaktion des $KMnO_4$ mit der Oxalsäure beendet wurde. Jetzt erfolgte der Zusatz von 10 cm³ $HgCl_2$-Lösung (0·15 Mol/Liter), sowie der Lösung der desaktivierend wirkenden Substanz. Das Endvolumen betrug immer 100 cm³. Nach 15 Minuten wurde die Lösung filtriert und das ausgeschiedene Kalomel jodometrisch titriert. Bei Abwesenheit von Desaktivatoren wurde immer die gesamte hinzugefügte $HgCl_2$-Menge reduziert, dies war aber nicht der Fall, wenn Luftsauerstoff auf das Reaktionsgemisch einwirken konnte. Wurde durch das Reaktionsgemisch ein intensiver Sauerstoffstrom hindurchgeleitet, so verringerte sich die Ausbeute an Kalomel um etwa 75%. Alle Versuche wurden daher in Kohlensäureatmosphäre durchgeführt. Auf die strenge Ein-

[1]) F. KRAUS und K. BERGE, J. pr. Ch. (N. F.) **136**, 257. 1933, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 568. 1930. F. KRAUS und E. BRUCHHAUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 487, 1929.

haltung vollkommen identischer Versuchsbedingungen musste besonders geachtet werden, da die Menge der jeweils anwesenden aktivierten Oxalsäure in hohem Masse von der Temperatur und der Aktivierungszeit abhängig ist. Die von OBERHAUSER benutzte einfachere Methode, die in einer gleichzeitigen Einwirkung des Permanganats und des Quecksilberchlorids auf die Oxalsäure bestand und bei welcher also die Oxalsäure schon während des Aktivierungsprozesses auf das $HgCl_2$ einwirkte, konnte hier nicht benutzt werden, da das $KMnO_4$ mit den meisten Desaktivatoren chemische Reaktionen ergibt.

Die Versuchsergebnisse.

Ein- und mehrwertige Phenole, deren negativ katalytische Wirkung auf Autoxydationen[1]) und photochemische Reaktionen[2]), sowie deren Fähigkeit die Fluorescenz gelöster Substanzen auszulöschen[3]) wohl bekannt ist, hemmen auch sehr stark die durch aktivierte Oxalsäure bewirkte Reduktion des Quecksilberchlorids. Der quantitative Verlauf dieser hemmenden Wirkung ist aus dem Zahlenmaterial der Tabellen 1 bis 4 ersichtlich. Die Tabellen enthalten die molare Konzentration der hemmenden Substanz, dann die Anzahl Kubikzentimeter 0·1 norm. Jodlösung, die zur Oxydation des bei der betreffenden Konzentration des Desaktivators ausgeschiedenen Kalomels notwendig ist und die Kalomelmenge in Prozenten, bezogen auf die ausgeschiedene Kalomelmenge ohne Desaktivatorzusatz (100%). Die Tabellen

Tabelle 1.

Phenol Mol/Liter	cm³ Jodlösung 0·1 norm.	Hg_2Cl_2 %
—	13·70	100
0·005	13·62	100
0·015	13·40	97·8
0·020	13·10	96·1
0·050	12·52	92·1
0·060	11·79	86·7
0·075	7·21	53·0
0·100	5·15	37·9

Hw.K. = 0·079

Tabelle 2.

o-Kresol Mol/Liter	cm³ Jodlösung 0·1 norm.	Hg_2Cl_2 %
—	13·72	100
$5 \cdot 10^{-3}$	12·78	93·2
$7·5 \cdot 10^{-3}$	10·85	79·1
$1 \cdot 10^{-2}$	6·47	45·0
$1·5 \cdot 10^{-2}$	1·86	13·6
$2·5 \cdot 10^{-2}$	0·90	6·6

Hw.K. = $9·6 \cdot 10^{-3}$

[1]) CH. MOUREU und CH. DUFRAISSE, Bl. Soc. chim. France (4) **43**, 957. 1928. J. Soc. chem. Ind. **47**, 819. 1928. E. BAUR, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 231. 1933. [2]) K. WEBER, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 18. 1931. C. OUELLET, Helv. chim. Acta **14**, 936. 1931. [3]) K. WEBER, loc. cit. K. WEBER und M. L. SAVIĆ, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 68. 1934.

Tabelle 3.

Brenzkatechin Mol/Liter	cm³ Jodlösung 0·1 norm.	Hg_2Cl_2 %
—	13·60	100
5 · 10^{-6}	13·47	99·0
6 · 10^{-6}	13·18	96·9
7 · 10^{-6}	11·23	82·2
1 · 10^{-5}	8·76	64·1
1·5 · 10^{-5}	7·60	55·9
2·5 · 10^{-5}	5·36	39·4
5 · 10^{-5}	0·89	6·5

Hw.K. = 1·83 · 10^{-5}

Tabelle 4.

Hydrochinon Mol/Liter	cm³ Jodlösung 0·1 norm.	Hg_2Cl_2 %
—	13·78	100
1 · 10^{-6}	13·70	99·4
2 · 10^{-6}	13·70	99·4
2·5 · 10^{-6}	13·38	97·1
3 · 10^{-6}	12·58	91·3
3·5 · 10^{-6}	7·78	56·5
4 · 10^{-6}	6·53	47·4
5 · 10^{-6}	4·51	32·7
7 · 10^{-6}	3·37	24·4
1 · 10^{-5}	2·66	19·3

Hw.K. = 3·85 · 10^{-6}

enthalten noch die Halbwertkonzentration (Hw.K.), d. h. jene — durch Interpolation erhaltene — Konzentration des Desaktivators, welche die reduzierende Wirkung der Oxalsäure auf die Hälfte (50 %) herabsetzt.

Die Hemmung der durch aktivierte Oxalsäure verursachten Quecksilberchloridreduktion bei Zusatz von Phenolen kann nur durch eine Wirkung derselben auf die aktivierte Oxalsäure erklärt werden, weil Phenole — besonders bei Anwesenheit von gewöhnlicher Oxalsäure — selber eine Reduktion des Quecksilberchlorids bewirken. Dieser Einfluss war allerdings bei den hier benutzten Phenolen, besonders mit Rücksicht auf ihre kleine Konzentration, sehr gering und kam gegenüber der sehr starken Beeinflussung der Oxalsäureaktivität überhaupt nicht zum Ausdruck. Phenole, die Quecksilberchlorid mit grosser Geschwindigkeit reduzieren, wie Pyrogallol und Resorcin, konnten auf ihre Wirkung der aktivierten Oxalsäure

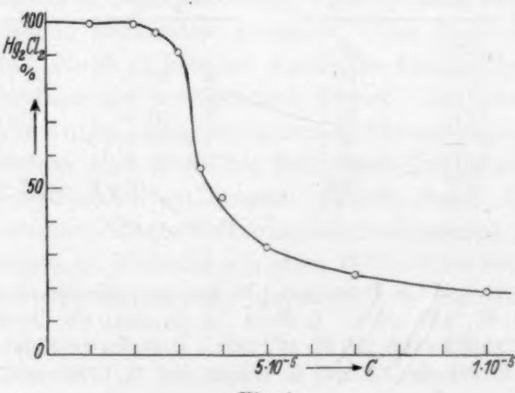


Fig. 1.

gegenüber nicht geprüft werden. Es ist auffallend, dass — bei allen untersuchten Fällen — bei kleiner Phenolkonzentration die hemmende Wirkung sehr klein ist und erst bei einer bestimmten Konzentration der übliche exponentielle Abfall der Menge des ausgeschiedenen Kalomels erfolgt. Die Fig. 1 zeigt diesen Verlauf der Hemmungskurve für Hydrochinon. Dieses Verhalten findet darin seine Erklärung, dass offenbar bei den Versuchen immer mehr aktivierte Oxalsäure vorhanden war als zur Reduktion der gesamten hinzugefügten Quecksilberchloridmenge notwendig ist; wird dann bei kleiner Phenolkonzentration ein Teil der Oxalsäure desaktiviert, so kann trotzdem noch immer annähernd das gesamte Quecksilberchlorid reduziert werden.

Nitrophenole wirken gleichfalls hemmend auf die hier untersuchte Reaktion, wie das die Resultate der Tabelle 5 zeigen.

Tabelle 5.

p-Nitrophenol Mol/Liter. .	—	$5 \cdot 10^{-3}$	$7{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Hw.K.
cm³ Jodlösung 0·1 norm. .	13·70	11·86	10·54	7·48	6·48	4·93	$1{\cdot}38 \cdot 10^{-2}$
Hg_2Cl_2 % . .	100	86·6	76·9	54·6	47·3	36·0	

Da die Phenole jeweils als die tiefere Oxydationsstufe eines Redoxsystems (z. B. Chinon—Hydrochinon) aufgefasst werden können, vermögen sie chemisch fast ausschliesslich nur reduzierend zu wirken. Es war daher von Interesse, Substanzen auf ihre Wirkung gegenüber der aktiven Oxalsäure zu prüfen, welche die höhere Oxydationsstufe eines Redoxsystems bilden, weil diese eben nur oxydierend wirken. Es wurden daher einige Farbstoffe auf ihre Wirkung der durch aktivierte Oxalsäure verursachten Quecksilberchloridreduktion geprüft und die Resultate der Tabellen 6, 7, 8 und 9 erhalten.

Tabelle 6.

Neutralrot Mol/Liter	cm³ Jodlösung 0·1 norm.	Hg_2Cl_2 %
—	13·70	100
$1{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$	12·48	91·1
$3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	10·07	73·5
$4{\cdot}37 \cdot 10^{-5}$	8·77	64·0
$5{\cdot}25 \cdot 10^{-5}$	5·67	41·4
$7{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	2·16	15·8
$8{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$	0·53	3·9

Hw.K. = $4{\cdot}97 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 7.

Phenosafranin Mol/Liter	cm³ Jodlösung 0·1 norm.	Hg_2Cl_2 %
—	13·70	100
$3{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	12·74	93·9
$6{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	11·26	82·2
$1{\cdot}24 \cdot 10^{-5}$	7·47	54·5
$1{\cdot}55 \cdot 10^{-5}$	6·43	46·9
$3{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	1·93	14·1
$1{\cdot}55 \cdot 10^{-4}$	0·91	6·6

Hw.K. = $1{\cdot}43 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 8.

Nilblau Mol/Liter	cm³ Jodlösung 0·1 norm.	Hg_2Cl_2 %
—	13·70	100
$1{\cdot}13 \cdot 10^{-6}$	13·50	98·5
$2{\cdot}26 \cdot 10^{-6}$	12·60	92·0
$4{\cdot}51 \cdot 10^{-6}$	7·50	54·8
$6{\cdot}77 \cdot 10^{-6}$	5·00	29·0
$1{\cdot}13 \cdot 10^{-5}$	1·65	12·0

Hw.K. $= 5{\cdot}20 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 9.

Thionin Mol/Liter	cm³ Jodlösung 0·1 norm.	Hg_2Cl_2 %
—	13·70	100
$3{\cdot}79 \cdot 10^{-7}$	13·65	100
$7{\cdot}58 \cdot 10^{-7}$	11·92	87·0
$1{\cdot}52 \cdot 10^{-6}$	5·63	41·1
$1{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	4·20	30·6
$3{\cdot}79 \cdot 10^{-6}$	2·67	19·5
$1{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	0·61	4·4

Hw.K. $= 1{\cdot}36 \cdot 10^{-6}$

Es wirken also — wie diese Versuche zeigen — nicht nur Reduktionsmittel (Phenole), sondern auch Oxydationsmittel (Küpenfarbstoffe) stark hemmend auf die hier untersuchte Reaktion. Eine prinzipielle Bedeutung scheint dabei die Tatsache zu besitzen, dass die hemmende Wirkung der Farbstoffe um so grösser ist, je positivere Werte ihre Normalredoxpotentiale ergeben, also je ausgeprägter ihre Oxydationswirkung ist. Diese Tatsache ist aus der Tabelle 10 ersichtlich, wo die Redoxpotentiale (ε_h) (für das Verhältnis 1 : 1 der höheren und tieferen Oxydationsstufe, bei $p_H = 7$, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode) der hier benutzten Farbstoffe[1]) ihrer Halbwertkonzentration gegenübergestellt sind.

Tabelle 10.

Farbstoff	ε_h	Hw.K.
Neutralrot	$-0{\cdot}320$	$4{\cdot}97 \cdot 10^{-5}$
Phenosafranin	$-0{\cdot}230$	$1{\cdot}43 \cdot 10^{-5}$
Nilblau	$-0{\cdot}080$	$5{\cdot}20 \cdot 10^{-6}$
Thionin	$+0{\cdot}045$	$1{\cdot}36 \cdot 10^{-6}$

Zur Erklärung der Ergebnisse der Tabelle 10 ist es zunächst naheliegend anzunehmen, dass zwischen der aktiven Oxalsäure und den Farbstoffen eine chemische Reaktion stattfindet, die zur Oxydation der aktiven Oxalsäure und Reduktion des Farbstoffes führt. Ein Analogieschluss würde dann ergeben, dass die Phenole gleichfalls chemisch, aber reduzierend auf die aktive Oxalsäure wirken könnten. Die aktive Oxalsäure wäre dann als eine Verbindung aufzufassen, die sowohl durch Oxydation als auch durch Reduktion zerstört werden kann. Ein solches Gebilde wäre z. B. das halboxydierte Oxalation:

[1]) Zit. nach L. Michaelis, Oxydations-Reduktionspotentiale.

COO^-, das durch Oxydation in CO_2, durch Reduktion in das normale Oxalation: COO^{2-} überführt werden könnte. Diese Annahme einer chemischen Reaktion zwischen dem Desaktivator und der aktiven Oxalsäure scheitert jedoch an der Beobachtung, dass die Farbstoffe bei ihrer Wirkung auf die aktive Oxalsäure chemisch nicht verändert werden. Es bildet sich keine Leukobase. Diese Feststellung wurde durch Messung der Lichtabsorption einer Reihe der benutzten Farbstofflösungen, sowohl bei Zusatz einer aktivierten als auch einer gewöhnlichen Oxalsäurelösung, geprüft. Während der Wirkung der Oxalsäure auf den Farbstoff und auch während der Absorptionsmessung mit dem Spektralphotometer nach König-Martens-Grünbaum befanden sich dabei die Farbstofflösungen ständig in Kohlensäureatmosphäre, um eine Oxydation der eventuell gebildeten Leukobase durch den Luftsauerstoff zu verhindern. Die Messungen ergaben immer, innerhalb der Fehlergrenzen der Messmethode, gleiche Extinktionen (E) für die Farbstofflösungen bei Anwesenheit gewöhnlicher und aktivierter Oxalsäure. Auch längeres Erwärmen der Farbstofflösungen mit der aktivierten Oxalsäure auf 70° veränderte nicht ihre Extinktion. Einige Ergebnisse dieser Versuche zeigt die Tabelle 11.

Tabelle 11[1]).

Farbstoff	λ $m\mu$	E mit gewöhnlicher Oxalsäure	E mit aktivierter Oxalsäure
Phenosafranin $1{\cdot}55 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter . .	550	0·346	0·340
Phenosafranin $6{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter . .	550	0·159	0·166
Thionin $7{\cdot}58 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter . .	600	0·0626	0·0648
Thionin $1{\cdot}52 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter . .	600	0·126	0·125
Thionin $1{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter . .	600	0·159	0·153

Wenn aber — wie diese Versuche zeigen — die aktive Oxalsäure desaktiviert wird, ohne dass dabei der Desaktivator einer chemischen Veränderung unterworfen ist, und dennoch die Redoxpotentiale

[1]) Die Schichtdicke bei den Extinktionsmessungen betrug immer 2 cm.

der benutzten Farbstoffe parallel mit der Abnahme ihrer Halbwertkonzentration positiver werden, so kann das als ein Beweis für die Annahme gelten, dass es sich bei diesem Desaktivierungsprozess um einen Oxydations-Reduktionsprozess ohne bleibende chemische Veränderung der Reaktionspartner handelt. Ein solcher Prozess entspricht aber der E. Baurschen Sensibilisierungs-Desensibilisierungstheorie[1]), welche die durch Fremdstoffe bewirkte Umwandlung der Aktivierungsenergie (Anregungsenergie) in kinetische Translationsenergie als einen reversiblen molekularen Oxydations-Reduktionsprozess betrachtet.

Man könnte gegen diese Deutung vielleicht einwenden, dass die Versuche der Tabelle 11 nur besagen, dass keine mit Hilfe des Spektralphotometers wahrnehmbare chemische Veränderung der Farbstoffe während des Desaktivierungsprozesses stattfindet, und dass eine chemische Veränderung dennoch möglich ist, wenn die Konzentration der aktivierten Oxalsäure und damit die Menge des mit ihr reagierenden Farbstoffes und die durch diese Reaktion bedingte Konzentrationsänderung des Farbstoffes unterhalb der Grenze der Wahrnehmbarkeit liegt, die mit Hilfe der verwendeten Messmethode erreicht werden kann. Wäre dies der Fall, so würde das aber bedeuten, dass die Reduktion des Quecksilberchlorids durch die aktivierte Oxalsäure in der Form einer Kettenreaktion vor sich geht, wobei die Konzentration der die Kette auslösenden aktivierten Oxalsäuremolekeln sehr klein wäre. Bei den Versuchen werden in 100 cm^3 Lösung etwa $1{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ Grammol Quecksilberchlorid reduziert. Wird nun berücksichtigt, dass man bei der kleinsten Farbstoffkonzentration der Tabelle 11 mit Hilfe der Extinktionsmessung eine etwa 5 %ige Änderung der Konzentration noch sicher hätte nachweisen können, so lässt sich berechnen, dass für die Reduktion der oben angeführten Quecksilberchloridmenge eine maximale Menge der aktivierten Oxalsäure von etwa $3{\cdot}8 \cdot 10^{-9}$ Grammol notwendig wäre. Daraus berechnet sich das Minimum der Kettenlänge zu etwa $2{\cdot}5 \cdot 10^{6}$ Glieder. Die meisten bisher bekannten thermischen und photochemischen Kettenreaktionen besitzen eine Kettenlänge von der Grössenordnung 10^4 bis 10^5, und eine Quantenausbeute von der Grössenordnung 10^6 ist bisher noch bei keiner photochemischen Reaktion sicher nachgewiesen. Daher scheint die Annahme, dass die Reduktion des Quecksilberchlorides mit Hilfe der

[1]) E. Baur, Helv. chim. Acta **12**, 793. 1929. Z. physikal. Ch. (B) **16**, 465. 1932.

aktivierten Oxalsäure eine Kettenreaktion von der oben angeführten Kettenlänge darstellt, sehr unwahrscheinlich, und die Erklärung der hier besprochenen Desaktivierungserscheinungen ist so gegenwärtig nur mit Hilfe der BAURschen Theorie möglich. Es soll diese Erklärung aber eine Kettenreaktion nicht vollkommen ausschliessen, denn die Tatsache, dass durch die Einwirkung einer verhältnismässig kleinen $KMnO_4$-Menge sich aktive Oxalsäure bildet, die grosse Mengen des Quecksilberchlorids zur Reduktion bringen kann, weiterhin die Form der Desaktivierungskurve — besonders ihr sehr steiler Abfall bei einer bestimmten Konzentration (vgl. die Fig. 1) — sprechen für die Anwesenheit einer Kettenreaktion. Diese dürfte aber eine Energiekette mit verhältnismässig geringer Länge sein, die durch Überführung der Aktivierungsenergie der Kettenträger (aktive Oxalsäuremolekeln) in kinetische Translationsenergie abgebrochen werden könnte.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktion zwischen aktivierter Oxalsäure und Quecksilberchlorid wird in hohem Masse durch Zusatz von Phenolen oder Küpenfarbstoffen gehemmt.

2. Die Phenole und Farbstoffe werden durch die aktivierte Oxalsäure chemisch nicht verändert.

3. Je positiver das Normal-Redoxpotential des Farbstoffes ist, um so stärker ist seine hemmende Wirkung.

4. Die Hemmung dieser Reaktion kann als eine Desaktivierung der aktivierten Oxalsäure gemäss der E. BAURschen Theorie betrachtet werden.

Herrn Prof. Dr. J. PLOTNIKOW möchte ich für die grosszügige Bereitstellung der Institutsmittel für diese Arbeit bestens danken.

Die elektrostatische Theorie der Ionengleichgewichte.

Mitteilung 2. Die höchsten Sauerstoffsäuren der Metalloide.

Von

Ju. W. Chodakow.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 1. 34.)

Die Theorie des Verfassers wurde zur Berechnung der Konstitution sowie des chemischen Verhaltens von Oxysäure angewandt. Es wurde theoretisch gefunden, dass die Koordinationszahl für die Anlagerung von Sauerstoff bei den Metalloiden der 3. und 5. Reihe des periodischen Systems 4 beträgt und für die Metalloide der 7. Reihe 6 (und 5). Demgemäss muss die wenig untersuchte Antimonsäure in unpolymerisierter Form entgegen der allgemeinen Vorstellung die Formel H_7SbO_6 besitzen, was anscheinend mit den experimentellen Angaben übereinstimmt. Das Sn^{4+}-Hydroxyd muss der „oktaedrischen" Formel H_8SnO_6 entsprechen, aber ohne die der allgemein angenommenen Formulierung $H_2[Sn(OH)_6]$ entsprechende Sonderstellung zweier Protonen, da die leichte Substitutionsfähigkeit von zweien der acht Protone rein energetische, aber keine konstitutionelle Ursachen hat. Das chemische Verhalten sämtlicher untersuchter Säuren (Salzbildung, Hydrolyse, Puffergemische usw.) stimmt fast in allen Einzelheiten mit der Theorie überein. Aus der Dissoziationskonstante wurden die „chemischen" Radien der Säurenradikale berechnet. Sie betragen (im Einklang mit den kristallchemisch berechneten Werten) $\sim$ 3 Å für die tetraedrischen Radikale (PO_4, AsO_4, SO_4) und $\sim$ 3·2 Å für oktaedrische Radikale (JO_6, TeO_6, SbO_6). Eine zweite Methode der Berechnung der chemischen Radien wurde diskutiert.

Vor kurzem habe ich in dieser Zeitschrift[1]) die physikalischen Grundlagen der von mir entwickelten „Theorie der dominierenden Molekülarten" publiziert und den mathematischen Apparat dieser Theorie an einer Anzahl von Beispielen demonstriert. Diese Beispiele bezogen sich auf die üblichsten Säuren und komplexen Alkalien, deren Chemie allbekannt ist.

Ich will jetzt den heuristischen Wert der Theorie demonstrieren durch ihre Anwendung auf die komplizierteren und sogar durch das Experiment nicht immer eindeutig lösbaren Probleme des chemischen

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **24**, 35. 1934. Die systematische und ausführliche Darlegung der Theorie und ihrer Anwendungen stellt eine in kurzer Zeit erscheinende Monographie des Verfassers „Elemente der elektrostatischen Chemie" (Chimisdat, russ.) vor.

Gleichgewichtes. Die komplizierte Chemie der Metalloidsäuren der Reihe 7 des periodischen Systems bietet uns dafür ein besonders dankbares Material.

§ 1. 0·75 Å-Gesetzmässigkeit.

Bei einer breiteren Anwendung der „Theorie der dominierenden Molekülarten" stossen wir auf ein Fehlen der nötigen kristallchemischen Angaben, insbesondere über die Radien der hochwertigen positiven Ionen. Diese Radien werden von uns durch Extrapolation festgestellt, wobei folgende zum erstenmal publizierte kristallchemische Gesetzmässigkeit ausgenutzt wird:

Die Radien der edelgasähnlichen Ionen unterscheiden sich von den Radien der Atome derselben Elemente stets um die konstante Grösse, $\sim 0{\cdot}75$ Å, d. h.:

$$R_{X^{-n}} - R_X = R_X - R_{X^{+n}} = 0{\cdot}75 \text{ Å}.$$

Dieser empirischen Gesetzmässigkeit zufolge ist die paradoxe Tatsache zu beobachten, dass die Entfernungen der Atome in den Kristallen durch Summierung der Atomradien, ebenso wie durch Summierung der Ionenradien mit ziemlich gleicher Genauigkeit berechnet werden können.

Diese dualistische Betrachtungsweise ist auch für Elemente (Grenzfall!) möglich. Die Atomdistanz *Si*–*Si* im metallischen Silicium, deren Hälfte man als Atomradius des nichtionisierten Siliciums annimmt, ist gleich 2·36 Å. Betrachten wir das metallische Silicium, als „Siliciumsilicid", $Si^{4+}Si^{4-}$, so erhalten wir:

$$Si^{4+} + Si^{4-} = Si{-}Si$$
$$0{\cdot}39 + 1{\cdot}98 = 2{\cdot}37 \text{ Å},$$

d. h. einen fast genau mit der Erfahrung übereinstimmenden Wert.

Fig. 1 dient zur Demonstration der erwähnten Gesetzmässigkeit[1]). Die Ra-

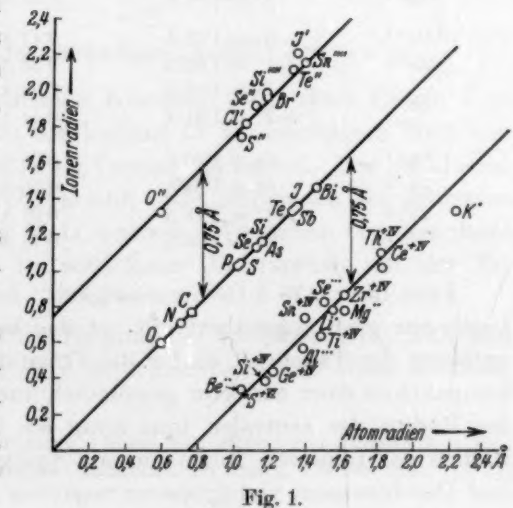


Fig. 1.

[1]) Zahlenangaben nach V. M. Goldschmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 126. 1928.

dien der negativen Ionen folgen ihr fast ganz streng. Im Fall der positiven Ionen ist sie nur als eine statistische Tatsache zu beobachten. — Es ist aber wohlbekannt, dass die Radien der positiven Ionen mit einer viel geringeren Genauigkeit festgestellt werden können. Die chemische Natur des Elementes und seine Valenz spielen keine Rolle: vgl. die Ionenpaare Br^- und Si^{4-}, Be^{2+} und S^{+6}. Die einzelnen groben Abweichungen haben ihren Ursprung möglicherweise darin, dass die Angaben über die verschiedenen Radien nicht miteinander „kommensurabel" sind. Überhaupt ist die Anwendung der kristallographischen Radien entsprechend der bekannten Unbestimmtheit des Begriffes Ionenradius nur als eine der für unsere Theorie erforderlichen „ersten Annäherungen" zu betrachten.

Die Radien der positiven Ionen sind in Tabelle 1 zusammengefasst und die Methode ihrer Berechnung klar gemacht.

Tabelle 1.

	Ausgangs-grösse	Berechnet nach: $X^{+n} = X - 0{\cdot}75$, oder: $X^{+n} = X^{-m} - 1{\cdot}5$ Å	Kristallchemisch gefunden
C^{+4}	$C = 0{\cdot}77$ Å	(0·02 Å)	max. 0·2 Å
N^{+5}	$N^{3-} = 1{\cdot}30$ Å	(— 0·2 Å?)	„ 0·1—0·2 Å
Si^{+4}	$Si = 1{\cdot}18$ Å	0·43 Å	0·39 Å
P^{+5}	$P^{3-} = 1{\cdot}76$ Å	0·26 Å	0·3—0·4 Å
S^{+6}	$S = 1{\cdot}04$ Å	0·29 Å	0·34 Å
Cl^{+7}	$Cl^- = 1{\cdot}81$ Å	0·31 Å	—
Ge^{+4}	$Ge = 1{\cdot}22$ Å	0·47 Å	0·44 Å
As^{+5}	$As^{3-} = 1{\cdot}82$ Å	0·32 Å	—
Se^{+6}	$Se = 1{\cdot}13$ Å	0·38 Å	0·3—0·4 Å
	$Se^{2-} = 1{\cdot}91$ Å	0·41 Å	
Sn^{+4}	$Sn = 1{\cdot}40$ Å	0·65 Å	0·74 Å
Sb^{+5}	$Sb = 1{\cdot}34$ Å	0·59 Å	—
Te^{+6}	$Te^{2-} = 2{\cdot}11$ Å	0·61 Å	—
J^{+7}	$J^- = 2{\cdot}20$ Å	0·70 Å	—

Falls die „0·75 Å-Gesetzmässigkeit" im Bezug auf die positiven Ionen nur grob angenähert gilt, ist das kein Hindernis für die Verwendung der Tabelle 1, da für die Frage der Kompaktheit oder Unkompaktheit einer Struktur gewöhnlich nur eine ungefähre Schätzung des Radius des zentralen Ions nötig ist, in die Rechnung aber die Radien der positiven Ionen nur als Summanden neben den Radien und Durchmessern viel grösserer negativer Ionen eingehen.

§ 2. Konstitution und Basizität von Perjodsäure.

Cl und *J* bilden bekanntlich Sauerstoffsäuren ganz verschiedenen Charakters. Die Perchlorsäure ist die stärkste aller Säuren und stets einbasisch. Die Perjodsäure gleicht dagegen den Säuren mittlerer Stärke. Sie ist einbasisch auf Grund der elektrochemischen Eigenschaften ihrer wässerigen Lösungen, zweibasisch gemäss der Titrationskurve, dreibasisch nach der Zahl der durch Alkalimetall ersetzbaren Wasserstoffatome und fünfbasisch entsprechend der Zusammensetzung ihrer Kristalle (H_5JO_6) und ihres charakteristischen Silbersalzes Ag_5JO_6.

Über die Konstitution der wässerigen Lösungen von Perjodsäure und ihren Salzen finden wir bei verschiedenen Autoren widersprechende Angaben[1]).

Der Zustand des Systems $[X_2O_6 + H_2O]$ wird vor allem durch die Konkurrenz der J^{+7}-Ionen und Protonen um die O^{2-}-Ionen bestimmt. Entsprechend können folgende Varianten entstehen.

$$\underset{\text{I}}{\underset{\frac{35{\cdot}072}{1+\tau'}+26{\cdot}5}{XO_3^+ + OH^- + 7H_2O}} \rightleftarrows \underset{\text{II}}{\underset{\frac{41{\cdot}303}{1+\tau''}+25{\cdot}268}{XO_4^- + H_3O^+ + 6H_2O}} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{III}}{\underset{\frac{44{\cdot}102}{1+\tau'''}+23{\cdot}304}{XO_5^{3-} + 3H_3O^+ + 3H_2O}} \rightleftarrows \underset{\text{IV}}{\underset{\frac{44{\cdot}059}{1+\tau'''}+21{\cdot}340.}{XO_6^{5-} + 5H_3O^+}}$$

Im Falle der unkompakten Strukturen $\left(\text{wobei } \tau' = \tau'' = \tau''' = \frac{R_X}{R_{O^{2-}}}\right)$[2]), sehen wir, dass der oktaedrische Komplex XO_6 unter keinen Umständen stabil sein kann, da der Variant IV bei beliebigem Wert von τ eine geringere Charakteristik als Variant III besitzt. Der bei kleinen τ-Werten dominierende XO_5-Variant muss seinerseits bei grösseren τ-Werten dem XO_4-Variant Platz machen. Wir haben also Resultate erhalten, die sich vorerst im schärftsen Widerspruch mit der Erfahrung befinden.

Wir müssen aber jetzt die Neigung der Radikale XO_4, XO_5 und XO_6 zur Addition von Protonen berücksichtigen und, diese Radikale

---

[1]) Vgl. z. B. Handbuch der anorg. Chemie von ABEGG und AUERBACH 4. Bd., 2. Abt. 1913, S. 513 und GMELINS Handbuch der anorg. Chemie Syst. Nr. 21, 8. Aufl. 1928. [2]) Vgl. Mitt. 1.

als Monolithe betrachtend, folgende allgemeine Gleichgewichtsschemata für die Grenzfälle saurer und alkalischer Medien untersuchen:

$$H_5XO_6 + 5H_2O \leftrightarrows H_4XO_6^- + H_3O^+ + 4H_2O \leftrightarrows \cdots$$

$$\frac{44{\cdot}059}{1+\tau} + \frac{18{\cdot}525}{2+\tau} + 17{\cdot}5; \quad \frac{44{\cdot}059}{1+\tau} + \frac{16{\cdot}326}{2+\tau} + 18{\cdot}268;$$

$$\leftrightarrows H_2XO_5 + 6H_2O \leftrightarrows \cdots \leftrightarrows HXO_4 + 7H_2O \leftrightarrows \cdots$$

$$\frac{44{\cdot}102}{1+\tau} + \frac{7{\cdot}268}{2+\tau} + 21; \quad \frac{41{\cdot}303}{1+\tau} + \frac{1}{2+\tau} + 25{\cdot}4$$

(für saures Medium).

Wir setzen $\tau_{J^{+7}} = 0{\cdot}70/1{\cdot}32 = 0{\cdot}530$ und erhalten folgendes Schema der Gleichgewichtsvarianten der Perjodsäure:

Dominier. Var. — Untergeordn. Var.

Saures Medium

H_5JO_6 (53·614, I) → $H_4JO_6^-$ (53·513, II) → $H_3JO_6^{2-}$ (53·057, III) → · · · · · · · · · · · · · · · JO_6^{5-} (50·133, VI)

$H_2JO_5^-$ (52·763, VIII) ↗ H_3JO_5 (52·693, VII)

$H_2JO_5^-$ (52·763, VIII) ↘ HJO_5^{2-} (52·543, IX) → JO_5^{3-} (52·125, X)

JO_4^- (52·260, XII) → HJO_4 (51·887, XII)

Dominier. Var. — Untergeordn. Var.

Alkalisches Medium

III $H_3JO_6^{2-}$ (47·037) → ↓ $H_4JO_6^-$ (46·745, II) → H_5JO_6 (46·114, I)

↓

$H_2JO_6^{3-}$ (47·047, IV) → HJO_6^{4-} (46·769, V) → JO_6^{5-} (46·293, VI)

JO_5^{3-} (46·821, X) → HJO_5^{2-} (46·507, IX) → $H_2JO_5^-$ (45·995, VIII) → · · · · H_3JO_5 (45·195, VII)

JO_4^- (45·492, XII) → · · HJO_4 (44·387, XI)

Wir können also folgende Schlussfolgerungen über das Verhalten des Ions J^{+7} in wässeriger, saurer bzw. alkalischer Lösung machen:

Obgleich aus der Zahl freier Radikale JO_4^- stabiler als JO_5^{3-} und letzteres unvergleichlich stabiler als JO_6^{5-} ist ($P_{XII} > P_X \gg P_{VI}$), muss in saueren Lösungen die Orthosäure vorherrschen ($P_I = \max.$). Wir haben es mit einer mittelstarken Säure zu tun (P_{II} ziemlich nahe an P_I), die nach dem Typus einer einbasischen Säure dissoziieren muss (P_{III} ist viel kleiner als P_{II}).

Die Säuren mit kleineren Koordinationszahlen — die Mesosäure H_3JO_6 und insbesondere die Metasäure HJO_4 — müssten in wässeriger Lösung stark dissoziieren ($P_{VIII} > P_{VII}$, $P_{XII} \gg P_{XI}$), aber sie sind unstabil und gehen unter Abnahme der Energie in Orthosäure über.

Die Alkalien können die Orthosäure nur bis zum zwei- oder dreimetallischen Salz neutralisieren. Die zwei letzten Protonen können in wässeriger Lösung nicht durch Alkalimetall substituiert werden ($P'_{IV} > P'_V \gg P'_{VI}$). Da praktisch $P'_{III} = P'_{IV}$, muss das Gleichgewicht zwischen den zwei- und dreimetallischen Salzen von H_5JO_6 einen Fall des „indifferenten" Gleichgewichts vorstellen[1]). Es muss daher besonders empfindlich gegen Konzentrationsveränderungen sein. Gemäss dem Ausdruck

$$H_3JO_6^{2-} + OH^- \leftrightarrows H_2JO_6^{3-} + H_2O$$

ist die Bildung eines dreimetallischen Salzes nur in stark alkalischer Lösung zu erwarten. Es ist weiter bemerkenswert, dass als untergeordnete Form in alkalischer Lösung das freie Anion JO_5^{3-} einer anderen Säure (Mesosäure) auftritt ($P'_{II} < P'_X > P'_V$).

Wir wollen nun die Schlußfolgerungen aus der Theorie mit der Erfahrung vergleichen.

Beim Versuch die Perjodsäure in freier Form herzustellen, kristallisiert in der Tat die Orthosäure H_5JO_6 aus. Sie ist kein Hydrat irgendeiner anderen Säure mit kleinerer Koordinationszahl, da man fünf substituierte Salze, z. B. Ag_5JO_6, erhalten hat. Die Orthosäure ist in der Tat eine Säure mittlerer Stärke ($\mathfrak{K} = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$).

Die Metasäure HJO_4, die vielleicht ein Analogon der Perchlorsäure ist, kann durch thermischen Zerfall von H_5JO_6 im Vakuum hergestellt werden. Sie ist äusserst hygroskopisch und zischt beim Einbringen in Wasser. Diese, allen starken Säuren eigentümliche Eigenschaft, muss unserer Ansicht nach in diesem Falle eine besondere Ursache haben. Hier hydratisiert sich nicht das Proton, sondern das

[1]) Vgl. Mitt. 1, das Gleichgewicht $M_2S + H_2O \leftrightarrows MSH + MOH$.

J^{+7}-Ion, das sich durch Besetzung zweier freier Koordinationsstellen durch Wassermoleküle in ein Radikal JO_6 verwandelt.

Perjodsäure, die eine ziemlich hoch dissoziierende Säure vorstellt, scheidet sich sogar aus stark alkalischen Lösungen nur in Form saurer, maximal dreifach substituierter Salze aus. In Wasser gelöst, erleiden die dreimetallischen Salze eine starke Hydrolyse und spalten sich vollkommen, was insbesondere klar durch die Untersuchung von P. Walden über die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit des $Na_3H_2JO_6$ von der Verdünnung bewiesen wurde[1]).

Gleichzeitig mit den Salzen, die Derivate der Orthosäure sind, erhält man auch Salze, die sich von der Mesojodsäure herleiten, deren freies Ion, wie erwähnt, in merkbarer Menge in der Salzlösung vorhanden sein muss.

Die Derivate der Mesojodsäure sind minder stabil als die der Orthosäure. Z. B. Ag_3JO_5 sucht sich in Ag_5JO_6 zu verwandeln. Das besagt aber natürlich nichts über die grössere Stabilität des freien Ions JO_6 gegenüber JO_5 und ist wahrscheinlich durch das Löslichkeitsverhältnis der beiden Silbersalze bedingt. Es erhebt sich hier die Frage, die Salze welcher Metalle mit ihrer Lösung „kommensurabel" sind, d. h. im festen Zustand dieselbe Zusammensetzung wie in Lösung besitzen. Wir können vorläufig bemerken, dass das am meisten bei den Na-Salzen der Fall ist, während sogar die K-Salze oft nicht geeignet sind, um aus ihrer Zusammensetzung auf die Konstitution in Lösung zu schliessen.

§ 3. Titrationskurve von Perjodsäure und ihre sauren Salze.

Wir wollen jetzt die einzelnen Stadien der Neutralisation von H_5JO_6 mittels starken Alkali und die Eigenschaften der dabei sich bildenden sauren Salzen untersuchen.

1. Metallisches Salz.

$$\underbrace{H_5JO_6 + OH^-}_{\substack{36{\cdot}114 + 2 \\ 38{\cdot}114 \\ \text{I}}} + M^+ \leftrightarrows \underbrace{H_4JO_6^- + H_2O}_{\substack{35{\cdot}245 + 3{\cdot}5 \\ 38{\cdot}745 \\ \text{II}}} + M^+ \leftrightarrows$$

$$\leftrightarrows \underbrace{H_3JO_6^{2-} + H_3O^+}_{\substack{34{\cdot}037 + 4{\cdot}268 \\ 38{\cdot}305 \\ \text{III}}} + M^+ \leftrightarrows \underbrace{H_2JO_5^- + 2H_2O}_{\substack{30{\cdot}995 + 7 \\ 37{\cdot}995 \\ \text{IV}}} + M^+$$

[1]) P. Walden, Z. physikal. Ch. 2, 66. 1888.

2. Metallisches Salz.

$$\underset{\substack{\underbrace{35{\cdot}245+2}\\ 37{\cdot}245\\ \text{V}}}{H_4JO_6^- + OH^-} + 2M^+ \rightleftarrows \underset{\substack{\underbrace{34{\cdot}037+3{\cdot}5}\\ 37{\cdot}537\\ \text{VI}}}{H_3JO_6^{2-} + H_2O} + 2M^+ \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\substack{\underbrace{32{\cdot}547+4{\cdot}268}\\ 36{\cdot}815\\ \text{VII}}}{H_2JO_6^{3-} + H_3O^+} + 2M^+ \rightleftarrows \underset{\substack{\underbrace{30{\cdot}007+7}\\ 37{\cdot}007\\ \text{VIII}}}{HJO_5^{2-} + 2H_2O} + M^+$$

3. Metallisches Salz.

$$\underset{\substack{\underbrace{34{\cdot}037+2}\\ 36{\cdot}037\\ \text{IX}}}{H_3JO_6^{2-} + OH^-} + 3M^+ \rightleftarrows \underset{\substack{\underbrace{32{\cdot}547+3{\cdot}5}\\ 36{\cdot}047\\ \text{X}}}{H_2JO_6^{3-} + H_2O} + 3M^+ \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\substack{\underbrace{30{\cdot}769+4{\cdot}268}\\ 35{\cdot}037\\ \text{XI}}}{HJO_6^{4-} + H_3O^+} + 3M^+ \rightleftarrows \underset{\substack{\underbrace{28{\cdot}821+7}\\ 35{\cdot}821\\ \text{XII}}}{JO_5^{3-} + 2H_2O} + 3M^+$$

Bezüglich der zwei ersten Äquivalente von Alkali verhält sich die Perjodsäure ganz analog der Phosphorsäure. Das Hinzufügen des ersten Äquivalents von MOH wird von der Bildung eines stabilen monometallischen Salzes begleitet ($P_{I} < P_{II} > P_{III}$), das eine unbedeutende Dissoziation und infolgedessen eine schwach-saure Reaktion besitzen muss ($P_{I} < P_{III}$). Dieses Salz wird durch ein zweites Äquivalent von Lauge in ein bimetallisches Salz verwandelt ($P_{V} < P_{VI} > P_{VII}$), das eine etwas geringere Beständigkeit ($P_{VI} - P_{V} > P_{II} - P_{III}$) und eine schwach-alkalische Reaktion, infolge unbeträchtlicher Hydrolyse ($P_{V} > P_{VII}$) besitzen muss. Der dritte, der Bildung von dreimetallischem Salz entsprechende Knick in der Titrationskurve darf in genügend verdünnten Lösungen nicht beobachtet werden ($P_{X} \simeq P_{IX}$, vgl. S. 377), da das Salz $M_3H_2JO_6$ durch Wasser praktisch vollständig in $M_2H_3JO_6$ und MOH gespalten werden muss. Im Bereiche von 1·0 bis 2·0 Äquivalenten Lauge muss das betrachtete System Puffereigenschaften entwickeln, da das $H_3JO_6^{2-}$-Ion eine bedeutende, durch die Differenz $P_{III} - P_{II} = 0{\cdot}44$ messbare Fähigkeit zur Bindung von H_3O^+ besitzt, während das $H_4JO_6^-$-Ion eine entsprechende, aber etwas geringere ($P_{VI} - P_{V} = 0{\cdot}29 < P_{III} - P_{II}$) Tendenz in bezug auf das OH^- hat. Man könnte daher erwarten, dass die gemeinsame

äquimolare Lösung von $M_2H_3JO_6$ und MH_4JO_6 eine schwach alkalische Reaktion besitzt.

Wir wenden uns jetzt zu den experimentellen Angaben.

Die Neutralisation von Perjodsäure mittels $NaOH$ in verdünnter Lösung wurde von Miolati und Mascetti[1]) elektrometrisch und von Giolitti[2]) potentiometrisch untersucht. Sie verläuft in der Tat zweistufig. Die erste Neutralisationsstufe charakterisiert sich nach A. Astac und H. Murco[3]) durch einen scharfen Farbenumschlag von Methylorange, während die anderen, minder sauren Indikatoren dabei ihre „saure" Farbe behalten. Das Phenolphtalein z. B. beginnt sich erst beim Hinzufügen von 1·5 Äquivalenten von einbasischem Alkali zu färben, d. h. in einer äquimolaren Lösung von NaH_4JO_6 und $Na_2H_3JO_6$, die mithin schon eine alkalische Reaktion besitzen muss.

Zu derselben Schlussfolgerung über die zweistufige Neutralisation von Perjodsäure wurde J. Thomsen[4]) durch seine thermochemischen Untersuchungen zugeführt.

Ausser beträchtlichen Wärmetönungen, die dem ersten und dem zweiten Äquivalent Lauge entsprechen, beobachtete er die progressive Wärmetönung auch beim nachfolgenden Hinzufügen von Lauge. Da J. Thomsen natürlich mit verhältnismässig hochkonzentrierten Lösungen zu tun hatte, spricht die erwähnte Tatsache für die teilweise Bindung des dritten Äquivalentes Lauge unter Bildung von $Na_3H_2JO_6$.

Wir wenden uns zur Frage nach der Darstellung und Beständigkeit der Salze von Perjodsäure. Die mono- und bimetallischen Salze von H_5JO_6 mit den Alkalimetallen, z. B. die Na-Salze, erhielt man, im Einklang mit der Theorie, durch Kristallisation aus Lösungen von H_5JO_6 und MOH der berechneten Zusammensetzung (ersten und zweiten Äquivalenten Lauge), während das trimetallische Salz wie erwähnt, nur aus stark alkalischen Lösungen erhalten werden kann[5]). Die mono- und bimetallischen Salze ihrerseits lösen sich im Wasser unzersetzt. Das wurde unzweifelhaft durch die Waldensche elektrometrische Untersuchung über NaH_4JO_6 festgestellt[6]).

Die Äquivalentleitfähigkeit von NaH_4JO_6 ändert sich mit der Verdünnung ganz so, wie es den wahren Salzen einbasischer Säuren

[1]) Miolati und Mascetti, Gazz. 31, I, 93. 1901. [2]) Giolitti, Atti Linc. (5) 14, I, 217. 1905. [3]) A. Astac und H. Murco, J. Soc. chim. de Fr. (3) 27, 929. 1902. [4]) J. Thomsen, Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 2. 1873. [5]) Gmelins Handbuch, loc. cit., S. 466. [6]) P. Walden, loc. cit.

eigentümlich ist; die OSTWALDsche Grösse $\Lambda_{1024}-\Lambda_{32}$ hat einen normalen Wert (11·3 bei 25°). Die von P. WALDEN auf Grund der entsprechenden Untersuchung von $Na_2H_3JO_6$ ausgesprochene Überzeugung, dass die bimetallischen Salze von H_5JO_6 unbeständig seien und sich in wässerigen Lösung vollständig spalteten, scheint uns nicht richtig und auch den eigenen Angaben von WALDEN widersprechend zu sein. Die Abweichung im Anstieg der Äquivalentleitfähigkeit der $Na_2H_3JO_6$-Lösung mit der Verdünnung von dem Verhalten der normalen Salze zweibasischer Säuren ist unbeträchtlich im Vergleich zu dem ganz anomalen Gang der Funktion $\Lambda = f(c)$ bei den Salzen die, wirklich eine mehr oder minder weitgehende Hydrolyse (z. B. Na_3AsO_4 oder $Na_3H_2JO_6$) erleiden. Die Grösse $\Lambda_{1024}-\Lambda_{32}$ hat einen den unhydrolysierbaren bimetallischen Salzen ziemlich nahestehenden Wert (22 gegenüber 16 bis 18)[1]).

§ 4. Berechnung des chemischen Radius von JO_6^{-5}.

Da wir in unseren Berechnungen den Wert eines J^{+7}-Radius gebraucht hatten, der nicht unmittelbar bestimmt, sondern mit Hilfe einer noch unerprobten kristallchemischen Gesetzmässigkeit extrapoliert wurde, ist es zweckmässig, den Radius des JO_6-Monoliths rückwärts aus den chemischen Tatsachen zu berechnen.

Dazu haben wir zwei Wege.

A. Mit jeder Tatsache aus der Chemie der Perjodsäure muss eine bestimmte Ungleichung für $\eta = \frac{R_{O^{2-}}}{R_{JO_6}}$ verknüpft sein, wie folgt:

1. Damit H_5JO_6 die Natur einer nicht-starken Säure besitzt, muss folgende Forderung erfüllt sein:

$$H_5JO_6 + H_2O \rightleftarrows H_4JO_6^- + H_3O^+$$
$$18{\cdot}525\,\eta + 3{\cdot}5 \geqslant 16{\cdot}326\,\eta + 4{\cdot}268,$$

daraus $\eta \geqslant 0{\cdot}349$ und $R_{JO_6} \leqslant 3{\cdot}78$ Å.

2. Die experimentell gefundene schwach saure Reaktion der monometallischen Salze fordert seinerseits:

$$M^+ + H_4JO_6^- + H_2O \leftrightarrows M^+ + H_3JO_6^{2-} + H_3O^+ \leftrightarrows M^+ + H_5JO_6 + OH^-$$
$$16{\cdot}326\,\eta + 3{\cdot}5 \quad > \quad 13{\cdot}268\,\eta + 4{\cdot}268 \quad > \quad 18{\cdot}525\,\eta + 2,$$

daraus $0{\cdot}251 < \eta < 0{\cdot}431$ und $3{\cdot}06$ Å $< R_{JO_6} < 5{\cdot}26$ Å.

---

[1]) Siehe die Originalarbeit, loc. cit.

3. Die schwach alkalische Reaktion der bimetallischen Salze gibt:

$$\underset{13{\cdot}268\,\eta + 3{\cdot}5}{2\,M^+ + H_3JO_6^{2-} + H_2O} \rightleftarrows \underset{>\quad 16{\cdot}326\,\eta + 2 \quad >}{2\,M^+ + H_4JO_6^- + OH^-} \rightleftarrows \underset{9{\cdot}5\,\eta + 4{\cdot}268,}{2\,M^+ + H_2JO_6^{3-} + H_3O^+}$$

daraus $0{\cdot}332 < \eta < 0{\cdot}490$ und $2{\cdot}69\,\text{Å} < R_{JO_6} < 3{\cdot}98\,\text{Å}$.

4. Die trimetallischen Salze können aus wässeriger Lösung hergestellt werden, also:

$$\underset{9{\cdot}5\,\eta + 3{\cdot}5}{3\,M^+ + H_2JO_6^{3-} + H_2O} \rightleftarrows \underset{\geqslant\quad 13{\cdot}268\,\eta + 2,}{3\,M^+ + H_3JO_6^{2-} + OH^-}$$

daraus $\eta \leqslant 0{\cdot}398$ und $R_{JO_6} \geqslant 3{\cdot}32\,\text{Å}$[1]).

5. Die vier- und fünfmetallischen Salze können **nicht** aus wässeriger Lösung hergestellt werden, also:

$$\underset{5\,\eta + 3{\cdot}5}{4\,M^+ + HJO_6^{4-} + H_2O} \rightleftarrows \underset{<\quad 9{\cdot}5\,\eta + 2,}{4\,M^+ + H_2JO_6^{3-} + OH^-}$$

daraus: $\eta > 0{\cdot}333$ und $R_{JO_6} < 3{\cdot}96\,\text{Å}$.

6. Die äquimolare Lösung der ein- und zweimetallischen Salze besitzt eine schwach alkalische Reaktion. Es gibt also auch folgende Ungleichung:

$$\underset{26{\cdot}536\,\eta + 4{\cdot}268}{3\,M^+ + 2\,H_3JO_6^{2-} + H_3O^+} \rightleftarrows \underset{<}{3\,M^+ + H_3JO_6^{2-} + H_4JO_6^- + H_2O} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{32{\cdot}652\,\eta + 2,}{3\,M^+ + 2\,H_4JO_6^- + OH^-}$$

also: $\eta > 0{\cdot}371$ und $R_{JO_6} < 3{\cdot}56\,\text{Å}$.

Wir sehen, dass sämtliche erhaltene Ungleichungen für R_{JO_6} einander nicht widersprechen. Wir wählen darunter diejenigen, welche den Bereich für R_{JO_6} am meisten einengen, und erhalten:

$$3{\cdot}32 \leqslant R_{JO_6} < 3{\cdot}56, \text{ oder } \boldsymbol{R_{JO_6} = 3{\cdot}44 \pm 0{\cdot}12\,\text{Å}}.$$

Das Bemerkenswerteste in dieser Berechnung ist das, dass wir, mit **qualitativen** Angaben operierend, eine **bestimmte Grösse** finden. Ich nenne dieses „Ionenradienermittlung mittels Lackmuspapier“.

B. Es ist der „tabellarische“ Wert der ersten Dissoziationsstufe von H_5JO_6, $\mathfrak{K}_1 = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-2} \simeq 10^{-1{\cdot}6}$ bekannt.

Wir wenden uns zum Ausdruck:

$$\eta\,(\pi_1 - \pi_2) = 0{\cdot}84 - 0{\cdot}042 \lg \mathfrak{K}\ ^{2)},$$

---

[1]) Man muss jedoch die Schlussbemerkung des § 2 berücksichtigen. Die dreimetallischen Salze wurden ja nicht unmittelbar in der Lösung, sondern im kristallinischen Zustand beobachtet. [2]) Siehe Mitt. 1. Das Zeichen + im dort angeführten Ausdruck wurde fehlerhaft aufgestellt.

in welchem π_1 und π_2 die entsprechenden Kosselschen Koeffizienten, im gegebenen Fall 18·525 und 16·326, darstellen, und finden:

$$\eta = \frac{R_{O^{2-}}}{R_{JO_6}} = 0{\cdot}413; \quad R_{JO_6} = 3{\cdot}20 \text{ Å},$$

während die Summierung der kristallchemischen Ionenradienwerte gibt:

$$R_{JO_6} = 2 \cdot 1{\cdot}32 + 0{\cdot}70 = 3{\cdot}34 \text{ Å (Differenz} \sim 4\,\%\text{).}^{1)}$$

Für die nachfolgenden Dissoziationsstufen von H_5JO_6 fehlen experimentelle Angaben. Wir wollen deren Konstanten aus dem Ausdruck $\eta = f(\mathfrak{K})$ berechnen, indem wir den kristallchemischen Wert von $R_{JO_6} = 3{\cdot}34$ Å und dementsprechend $\eta = 1{\cdot}32/3{\cdot}34 = 0{\cdot}395$ zu grunde legen.

$$\text{für } \mathfrak{K}_2\text{: } 0{\cdot}395(16{\cdot}326 - 13{\cdot}268) = 0{\cdot}84 - 0{\cdot}042 \lg \mathfrak{K}_2; \; \mathfrak{K}_2 = 10^{\sim -8{\cdot}8}$$

$$\text{für } \mathfrak{K}_3\text{: } 0{\cdot}395(13{\cdot}268 - 9{\cdot}500) = 0{\cdot}84 - 0{\cdot}042 \lg \mathfrak{K}_3; \; \mathfrak{K}_3 = 10^{\sim -15}.$$

Ein so grosser Unterschied zwischen den einander folgenden Dissoziationskonstanten, wie wir ihn hiernach für H_5JO_6 erwarten müssen, ist in keinem anderen Fall einer mehrbasischen Säure zu beobachten.

Darin liegt möglicherweise die Ursache, dass die Perjodsäure so oft, aber, unserer Ansicht nach, unzutreffenderweise als eine einbasische Säure bezeichnet wird.

§ 5. Konstitution von Perchlorsäure.

Betrachten wir jetzt das Problem der Gleichgewichte im System $[X_2O_6 - H_2O]$ allgemeiner für den Fall, dass das Verhältnis $\frac{R_X}{R_{O^{2-}}}$ im Bereiche 0·225 bis 0·414 liegt (d. h. dass die Radikale XO_6 und XO_5, aber nicht XO_4, eine kompakte Struktur besitzen), so erhalten wir folgendes:

Es gibt in sauren und alkalischen Medien einen kritischen Wert von R_X, bei dessen Überschreitung die starke einbasische Metasäure und ihre Salze stabiler werden als die Orthosäure und deren Derivate. Diese kritischen Werte sind:

---

1) Man muss ganz allgemein bemerken, dass der chemische Radius des Radikals einer mehrbasischen Säure stets einen verkleinerten Wert erhält, wenn er aus der Konstante von erster Dissoziationsstufe berechnet wird. Mit anderen Worten, sind alle mehrbasischen Säuren in Wirklichkeit etwas schwächer, als unsere Theorie fordert. Die Konstanten der nachfolgenden Dissotiationsstufen geben demgegenüber die Ionenradienwerte, die gewöhnlich gut mit den kristallchemischen Radien übereinstimmen. Vgl. besonders die Angaben für H_3PO_4 (S. 389).

$$R_X = 1{\cdot}32 \cdot 0{\cdot}329 = 0{\cdot}434 \text{ Å (saures Medium)},$$
$$R_X = 1{\cdot}32 \cdot 0{\cdot}328 = 0{\cdot}433 \text{ Å (alkalisches Medium)}.$$

Die beiden kritischen Werte unterscheiden sich praktisch nicht voneinander. Der Radius von Cl^{+7} ist ohne Zweifel viel kleiner als der gefundene Wert 0·43 Å. Er beträgt auf Grund der „0·75-Gesetzmässigkeit" nur ~ 0·31 Å. Den gleichen Wert erhalten wir durch Extrapolation der Reihe:

Al^{+3}	Si^{+4}	P^{+5}	S^{+6}	Cl^{+7}
0·57 Å	0·39 Å	0·3—0·4 Å	0·34 Å	?

Es wird daher verständlich, dass die Perchlorsäure nur in Form von Metasäure bekannt ist. Ausserdem kann man durch Vergleichsrechnungen feststellen, dass die Perchlorsäure bei weitem stärker sein muss als sämtliche beständigen Säuren, ausser der neu entdeckten HPF_6.

§ 6. Sauerstoffsäuren der Metalloide der VI. Gruppe (Tellursäure, Selensäure und Schwefelsäure).

Von den Metalloiden der VI. Gruppe stammen einerseits zwei starke Säuren, Schwefelsäure und Selensäure ab, andererseits Tellursäure, die sehr schwach ist und sich auch sonst vollständig von H_2SO_4 und H_2SeO_4 unterscheidet. Auf Grund der Zusammensetzung ihrer Kristalle H_6TeO_6, ihrer charakteristischen unlöslichen Salze Ag_6TeO_6, Hg_3TeO_6 und ihres Methylesters $Te(OCH_3)_6$, schliesst man, dass die Tellursäure sechsbasisch ist. Durch Alkalimetalle können aber nur maximal zwei H-Atome, unter Bildung von $M_2H_4TeO_6$, substituiert werden. Dieses Salz kristallisiert nur bei einigem Überschuss von Alkali aus, da es merklich hydrolysierbar ist. Schon das einmetallische Salz, MH_5TeO_6, das nur in Lösung bekannt ist, erleidet eine unbeträchtliche Hydrolyse und erteilt der Lösung infolgedessen eine alkalische Reaktion[1]).

Es ist offenbar, dass die Tellursäure sich in demselben Verhältnis zur Schwefelsäure befindet, wie die Perjodsäure zur Perchlorsäure. Wir wählen infolgedessen für die in Betracht kommende Familie der Säuren diejenige Analysemethode aus, die von uns für die Halogensauerstoffsäuren benutzt wurde.

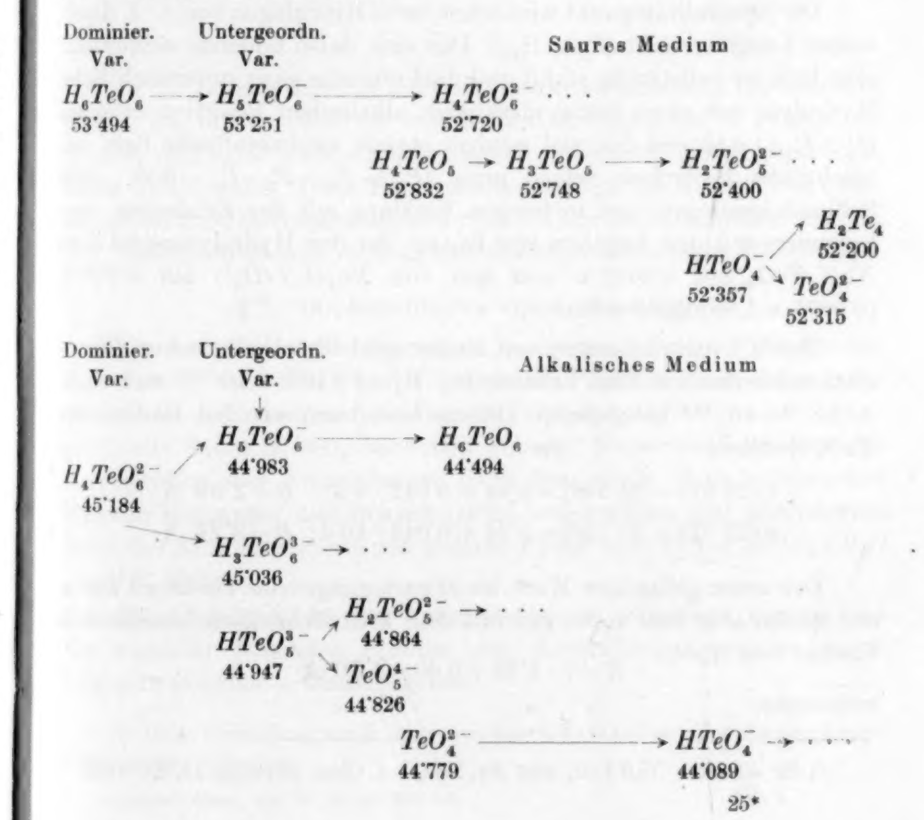
Wir stellen vor allem die Frage nach der relativen Stabilität der freien Radikale TeO_6, TeO_5 und TeO_4.

---

[1]) Siehe Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 4, Abt. 1, 1. Hälfte. Leipzig 1927.

$$TeO_6^{6-} + 6\,H_3O^+ \leftrightarrows TeO_5^{4-} + 4\,H_3O^+ + 3\,H_2O \leftrightarrows$$
$$\frac{32{\cdot}059}{1+\tau} + 25{\cdot}608; \qquad \frac{34{\cdot}102}{1+\tau} + 27{\cdot}572;$$
$$\leftrightarrows TeO_4^{2-} + 2\,H_3O^+ + 6\,H_2O \leftrightarrows TeO_3 + 9\,H_2O$$
$$\frac{33{\cdot}303}{1+\tau} + 29{\cdot}534; \qquad \frac{29{\cdot}072}{1+\tau} + 31{\cdot}5.$$

Wir erhalten ein dem Verhalten der siebenwertigen Ionen ganz analoges Bild, nur tritt der Komplex mit der Koordinationszahl 6 noch mehr zurück. Es ist natürlich zu erwarten, dass auch in diesem Falle eine Hinzufügung von Protonen eine „stabilisierende“ Wirkung auf diesen Komplex ausüben wird. Bauen wir in gewöhnlicher Weise die Gleichgewichtsschemata für die von den Radikalen TeO_6, TeO_5 und TeO_4 stammenden Säuren auf und setzen $\tau_{Te^{+6}} = 0{\cdot}61/1{\cdot}32 = 0{\cdot}462$ ein (vgl. Tabelle 1), so erhalten wir in der Tat folgendes Schema für die Gleichgewichtsvarianten:



In sauerem sowohl als in alkalischem Medium dominieren die Derivate der Orthosäure. Sie muss eine schwache Säure sein und nicht mehr als zweifach substituierte (durch Alkalimetalle) Salze bilden.

Die schichtweise Neutralisation von Tellursäure wird durch folgende Gleichgewichtsschemata wiedergegeben:

$$\underbrace{H_6TeO_6 + M^+}_{\substack{32{\cdot}494 + 2 \\ 34{\cdot}494 \\ \mathrm{I}}} + OH^- \rightleftarrows \underbrace{H_5TeO_6^- + M^+ + H_2O}_{\substack{31{\cdot}483 + 3{\cdot}5 \\ 34{\cdot}983 \\ \mathrm{II}}} \rightleftarrows \underbrace{H_4TeO_6^{2-} + M^+ + H_3O^+}_{\substack{30{\cdot}184 + 4{\cdot}268 \\ 34{\cdot}452 \\ \mathrm{III}}} \qquad (\mathrm{I})$$

$$\underbrace{H_5TeO_6^- + 2M^+}_{\substack{31{\cdot}483 + 2 \\ 33{\cdot}493 \\ \mathrm{IV}}} + OH^- \rightleftarrows \underbrace{H_4TeO_6^{2-} + 2M^+ + H_2O}_{\substack{30{\cdot}184 + 3{\cdot}5 \\ 33{\cdot}684 \\ \mathrm{V}}} \rightleftarrows \underbrace{H_3TeO_6^{3-} + 2M^+ + H_3O^+}_{\substack{28{\cdot}536 + 4{\cdot}268 \\ 32{\cdot}804 \\ \mathrm{VI}}} \qquad (\mathrm{II})$$

Der Neutralitätspunkt wird schon beim Hinzufügen von ~ 1 Äquivalent Lauge erreicht ($P_{\mathrm{I}} \cong P_{\mathrm{III}}$). Das sich dabei bildende einmetallische Salz ist vollständig stabil und darf nur eine ganz unbeträchtliche Hydrolyse mit einer kaum merkbaren alkalischen Reaktion erleiden ($P_{\mathrm{I}} > P_{\mathrm{III}}$), während das viel weniger stabile zweimetallische Salz beträchtliche Hydrolyse zeigen muss ($P_{\mathrm{IV}} \gg P_{\mathrm{IV}}$; $P_{\mathrm{V}} - P_{\mathrm{IV}} = 0{\cdot}2$). Alle Schlussfolgerungen sind in bestem Einklang mit der Erfahrung, insbesondere mit den Angaben von Blanc, der den Hydrolysengrad von NaH_5TeO_6 auf 0·0022% und den von $Na_2H_4TeO_6$[1]) auf 0·773% (0·0075 n-Lösungen) schätzt[2]).

Durch Untersuchungen von Blanc sind die tabellarischen Dissoziationskonstanten von Tellursäure, $\mathfrak{K}_1 = 6 \cdot 10^{-7} = 10^{-6{\cdot}2}$ und $\mathfrak{K}_2 = 4 \cdot 10^{-11} = 10^{-10{\cdot}4}$ festgestellt. Daraus berechnen wir den Radius des TeO_6-Radikals

$$\eta\,(26{\cdot}015 - 23{\cdot}525) = 0{\cdot}84 + 0{\cdot}042 \cdot 6{\cdot}2; \quad R = \mathbf{2{\cdot}99\ \text{Å}}$$

$$\eta\,(23{\cdot}525 - 20{\cdot}326) = 0{\cdot}84 + 0{\cdot}042 \cdot 10{\cdot}4; \quad R = \mathbf{3{\cdot}26\ \text{Å}}.$$

Der erste gefundene Wert ist erwartungsgemäss etwas zu klein, der zweite aber fällt recht gut mit dem kristallchemisch berechneten Radius von TeO_6:

$$R = 2 \cdot 1{\cdot}32 + 0{\cdot}60 = \mathbf{3{\cdot}20\ \text{Å}}$$

zusammen.

---

[1]) Er schreibt: $NaHTeO_4$ und Na_2TeO_4. J. Chim. physique 18, 40. 1920.

Betrachten wir jetzt statt des Te^{+6}-Ions das Ion S^{+6} mit $\tau = 0{\cdot}34/1{\cdot}32 = 0{\cdot}258$, so erhalten wir unter Berücksichtigung des MAGNUSschen Effektes folgende Schemata der Gleichgewichtsvarianten.

A. Saures Medium

HSO_4^- (54·928) ↗ SO_4^{2-} (54·820); ↘ H_2SO_4 (54·829)

H_6SO_6 (53·661) → $H_5SO_6^-$ (52·983) → · · ·

B. Alkalisches Medium

SO_4^{2-} (44·970) → HSO_4^- (44·356) → H_2SO_4 (43·520)

$H_5SO_6^-$ (42·414) ↓ H_6SO_6 (42·357)

HSO_5^{3-} (42·274) ↗ SO_5^{4-} (42·117); ↓ $H_2SO_5^{2-}$ (42·237)

In der Lösung herrscht jetzt eine starke zweibasische tetraedrische Säure, die in den nicht zu verdünnten Lösungen nur 1 Proton abspalten und leicht zweifach substituierte, praktisch unhydrolysierbare Salze bilden muss. Diese Eigenschaften sind in der Tat der Schwefelsäure und auch Selensäure eigentümlich. Über die ausführliche Analyse der mit diesen Säuren verknüpften Gleichgewichte siehe Mitteilung I.

§ 7. Die Konstitution von Antimonsäure.

Die Analyse der Gleichgewichte im System $[X_2O_5 + H_2O]$ für den Fall $X = Sb^{+5}$ mit $R = 0{\cdot}59$ Å führt zu dem Schluss, dass die unpolymerisierte Antimonsäure, analog H_5JO_6 und H_6TeO_6, eine oktaedrische Säure H_7SbO_6 darstellen muss[1]). Experimentell wurde die Konstitution von Antimonsäure nicht festgestellt; doch entsprechen die von BEILSTEIN und BLAESE (1889) hergestellten und analysierten Salze der Antimonsäure in den meisten Fällen dem Typus $MSbO_3 3H_2O$ ($= MH_6SbO_6$!).

Das Gleichgewicht von Antimonsäure in wässeriger Lösung und die einander folgenden Stadien der Neutralisation werden durch folgende Schemata wiedergegeben:

[1]) Diese Vorstellung wurde schon von LINUS PAULING auf Grund seiner Ionenradientabelle formuliert.

1. Wässerige Lösung von Säure.

$$\underbrace{H_8SbO_6^{+}}_{14{\cdot}830} + \underbrace{OH^-}_{2} \leftrightarrows \underbrace{H_7SbO_6}_{14{\cdot}130} + \underbrace{H_2O}_{3{\cdot}5} \leftrightarrows \underbrace{H_6SbO_6^-}_{13{\cdot}094} + \underbrace{H_3O^+}_{4{\cdot}268}$$

I	II	III
16·830	17·630	17·362

2. Einmetallisches Salz.

$$H_7SbO_6 + OH^- \leftrightarrows H_6SbO_6^- + H_2O \leftrightarrows H_5SbO_6^{2-} + H_3O^+$$

IV	V	VI
16·130	16·594	15·935

3. Überschuss von Alkali.

$$H_6SbO_6^- + 2\,OH^- \leftrightarrows H_5SbO_6^{2-} + OH^- + H_2O \leftrightarrows H_4SbO_6^{3-} + 2\,H_2O$$

VII	VIII	IX
17·094	17·167	16·949

Die Antimonsäure muss also schwach sein ($P_{II} > P_{III}$). Schon ihre einmetallischen Salze müssen sich etwas hydrolysieren ($P_{IV} > P_{VI}$); die zweimetallischen Salze dürfen nur wenig stabil sein und nur in stark alkalischen Medien entstehen ($P_{VII} \cong P_{VIII}$, Gleichgewicht etwa in der Mitte). Die theoretischen Folgerungen stimmen mit der Erfahrung überein; nur die zweimetallischen Salze von Antimonsäure sind überhaupt nicht dargestellt worden.

Aus dem Hydrolysengrade von K-Antimonat haben Brüll und Jander[1]) die erste Dissoziationskonstante der unpolymerisierten Antimonsäure zu $\mathfrak{K} = 0{\cdot}4 \cdot 10^{-4} = 10^{-4{\cdot}4}$ berechnet. Daraus berechnen wir unsererseits den chemischen Radius des SbO_6-Monoliths:

$$\underbrace{H_7SbO_6 + H_2O}_{34{\cdot}547\,\eta} \leftrightarrows \underbrace{H_6SbO_6^- + H_3O^-}_{32{\cdot}015\,\eta};$$

$$(34{\cdot}547 - 32{\cdot}015)\,\eta = 0{\cdot}84 + 4{\cdot}4 \cdot 0{\cdot}042;$$

$$\eta = 0{\cdot}405 \text{ und } \mathbf{R = 3{\cdot}27\ \text{Å}},$$

während kristallchemisch:

$$R_{SbO_6} = 0{\cdot}59 + 2 \cdot 1{\cdot}32 = \mathbf{3{\cdot}23\ \text{Å}}.$$

Die kristallchemischen Dimensionen des SbO_6-Radikal können wir auch unmittelbarer aus den Angaben von O. Zedlitz[2]) berechnen. Dieser Forscher hat im Romelit eine ziemlich oktaedrische Anordnung von sechs O-Atomen um Sb-Atom gefunden und den Abstand Sb—O auf 1·97 Å abgeschätzt; daraus folgt:

$$R_{SbO_6} = 1{\cdot}97 + 1{\cdot}32 = \mathbf{3{\cdot}29\ \text{Å}}.$$

[1]) Brüll und Jander, Z. anorg. Ch. **158**, 321 bis 342. 1926. [2]) O. Zedlitz, Z. Krist. (A) **81**, 253 bis 263. 1932.

§ 8. Berechnung der chemischen Radien der Monolithe PO_4^{3-} und AsO_4^{3-}.

Bei $R_X \sim 0·3$ Å muss im System $[X_2O_5 + H_2O]$ rechnungsmässig die tetraedrische Säure von Typus H_3XO_4 entstehen. Die ausführliche Analyse der entsprechenden Gleichgewichte und der Vergleich der theoretischen Schlussfolgerungen mit dem Verhalten der entsprechenden realen Säuren H_3PO_4 und H_3AsO_4 wurde schon in Mitteilung I gebracht. Hier ist nur noch die Berechnung der Radien der Monolithe PO_4 und AsO_4 nachzuholen. Die mittleren Werte der drei Dissoziationskonstanten von H_3PO_4 nach den Angaben von vielen Autoren sind:

$$\mathfrak{K}_1 = 10^{-2·2}, \text{ daraus } R = (2·5 \text{ Å})$$
$$\mathfrak{K}_2 = 10^{-7·2}, \quad ,, \quad R = 2·89 \text{ Å}$$
$$\mathfrak{K}_3 = 10^{-12·3} \quad ,, \quad R = 2·92 \text{ Å},$$

während kristallchemisch folgt: $R_{PO_4} \simeq 2·94 - 3·04$ Å.

Über die Dissoziationskonstanten von Arsensäure finden wir in der Literatur (LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tafeln) widersprechende Angaben:

$$\mathfrak{K}_1 = 10^{-2·3} \text{ (LUTHER, 1907) daraus } R = (2·5 \text{ Å})$$
$$\mathfrak{K}_2 = 10^{-4·4} \text{ (BLANC, 1920)}, \quad ,, \quad R = 3·22 \text{ Å}$$
$$\mathfrak{K}_3 = 10^{-9·2} \text{ (BLANC, 1920)}, \quad ,, \quad R = 3·23 \text{ Å},$$

während spätere Untersuchungen von HUGHES, auch SKRABAL den Wert $\mathfrak{K}_2 = 10^{-7·1}$ liefern, woraus $R = 2·90$ Å folgt.

Dem Anschein nach ist der chemische Radius des Radikals AsO_4 von derselben Grössenordnung wie der von PO_4 und SO_4[1]), ~ 3 Å.

§ 9. Die Konstitution von Sn^4-Hydroxyd (Stannisäure).

Nach der üblichen Berechnung muss auch das Sn^{4+}-Ion mit $R = 0·74$ Å (GOLDSCHMIDTscher Wert) die Koordinationszahl 6 besitzen. Demgemäss dürfen wir dem unpolymerisierten Sn^4-Hydroxyd die Formel H_8SnO_6 (im Einklang mit der ENGELschen Analyse von frisch gefälltem Hydroxyd) zuschreiben. In einer alkalischen Lösung haben wir das Gleichgewicht:

$$\underbrace{H_8SnO_6 + 3OH^-}_{\substack{44·258\,\eta + 6 \\ 23·261 \\ \text{I}}} \rightleftarrows \underbrace{H_7SnO_6^- + 2OH^- + H_2O}_{\substack{41·547\,\eta + 4 + 3·5 \\ 23·703 \\ \text{II}}} \rightleftarrows \quad <$$

$$< \quad \rightleftarrows \underbrace{H_6SnO_6^{2-} + OH^- + 2H_2O}_{\substack{38·015\,\eta + 2 + 7 \\ 23·836 \\ \text{III}}} \gg \rightleftarrows \underbrace{H_5SnO_6^{3-} + 3H_2O}_{\substack{33·525 + 10·5 \\ 23·575 \\ \text{IV}}}$$

[1]) Siehe Mitt. 1.

Das Minimum von P gehört zu dem Varianten III und ist gut ausgeprägt. Das Sn^4-Hydroxyd muss demzufolge saure Eigenschaften besitzen und verhältnismässig leicht darstellbare zweifach — keinesfalls mehrfach — substituierte Salze bilden, wie dieses ja schon lange von BELLUCCI und PARAVANO experimentell festgestellt wurde.

Die Sn^4-Säure nimmt also keine ausgezeichnete Lage in der Reihe H_8SnO_6, H_7SbO_6, H_6TeO_6, H_5JO_6 ein, entgegen der allgemeinen Ansicht, dass diese eine Hydroxosäure, $H_2[Sn(OH)_6]$, analog $H_2[Pt(OH)_6]$ sei (BELLUCCI und PARAVANO). — Wir haben ja gesehen, dass die Substituierbarkeit von nur zweien der acht Protonen nicht durch konstitutionelle, sondern energetische Ursachen bedingt ist.

Aufrichtigen Dank schulde ich besonders Herrn Prof. Dr. A. J. BATSCHINSKY und Herrn Prof. Dr. S. J. WOSNESSENSKY für das freundliche Interesse, welches sie dieser Arbeit entgegenbrachten.

Über die Lichtabsorption und Fluorescenz des Benzoldampfes im Ultraviolett[1]).

Von

F. Almasy und C. V. Shapiro.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 2. 34.)

Das Fluorescenzspektrum und der langwellige Teil des Absorptionsspektrums des Benzoldampfes werden mit grösserer Dispersion aufgenommen. Die Ausmessung zeigt, dass die zwei Spektren im Bereich von 37486 bis 35349 cm^{-1}, in dem sie sich überdecken, nahezu vollständig koinzidieren.

Das Fluorescenzspektrum des Benzoldampfes wurde erstmalig von MacVicker, Marsh und Steward[2]) und später in eingehenden Arbeiten von Pringsheim, Reimann und Kronenberger[3]) untersucht. Diese Autoren zeigten, dass der Benzoldampf bei Drucken oberhalb 1 bis 2 mm, unabhängig von der Frequenz der anregenden Strahlung (*Hg* 2537 Å, *Hg* Bogen ungefiltert, Eisen-, Zink-, Cadmiumfunken, Kontinuum der Wasserstofflampe und auch Tesla-Luminescenzentladung), stets dasselbe Spektrum emittiert. Weiterhin wurde festgestellt, dass dieses Spektrum weitgehend mit dem langwelligen Ende des Henrischen Absorptionsspektrums[4]) des Benzoldampfes übereinstimmt.

Zu diesen Ergebnissen ist zu bemerken, dass sie mit Hilfe von Aufnahmen erhalten wurden, auf welchen das komplizierte Benzolspektrum nicht sehr gut aufgelöst worden ist. V. Henri[4]) zeigte, dass das Absorptionsspektrum des Benzoldampfes aus einer sehr grossen Anzahl feiner Banden besteht, indem er die von früheren Forschern gemessenen Banden in zahlreiche Einzelbanden auflösen konnte. Es schien infolgedessen möglich, dass die Übereinstimmung des Fluorescenzspektrums mit dem Absorptionsspektrum durch ungenügende Auflösung vorgetäuscht wird. Da diese Übereinstimmung auch den Erfahrungen widerspricht, die an zweiatomigen Molekülen gesammelt wurden, schien es uns nötig, zur Entscheidung der Frage eine neue

[1]) Vorläufige Mitteilung: F. Almasy und C. V. Shapiro, Physic. Rev. **35**, 1422. 1930. [2]) W. H. MacVicker, J. K. Marsh und Steward, J. Am. chem. Soc. **123**, 642, 817. 1923. [3]) P. Pringsheim und A. Reimann, Z. Physik **29**, 115. 1924. A. Reimann, Ann. Physik **80**, 43. 1926. A. Kronenberger, Z. Physik **63**, 494. 1930. [4]) V. Henri, J. Physique Rad. **3**, 181. 1922. V. Henri, Structure des Molecules. Paris 1925.

und genauere Ausmessung des Fluorescenzspektrums und des langwelligen Teiles des Absorptionsspektrums durchzuführen.

Wir nahmen das Fluorescenzspektrum bei Dampfdrucken oberhalb 2 mm mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen Type E 1 (System Littrow) auf, welcher im betreffenden Spektralgebiet eine Dispersion von ungefähr 3 Å pro Millimeter besitzt. Mit demselben Apparat nahmen wir die langwelligen Partien des Absorptionsspektrums auf. Aufnahmen des mittleren Teiles des Absorptionsspektrums wurden uns in freundlicher Weise von Herrn Prof. V. Henri überlassen.

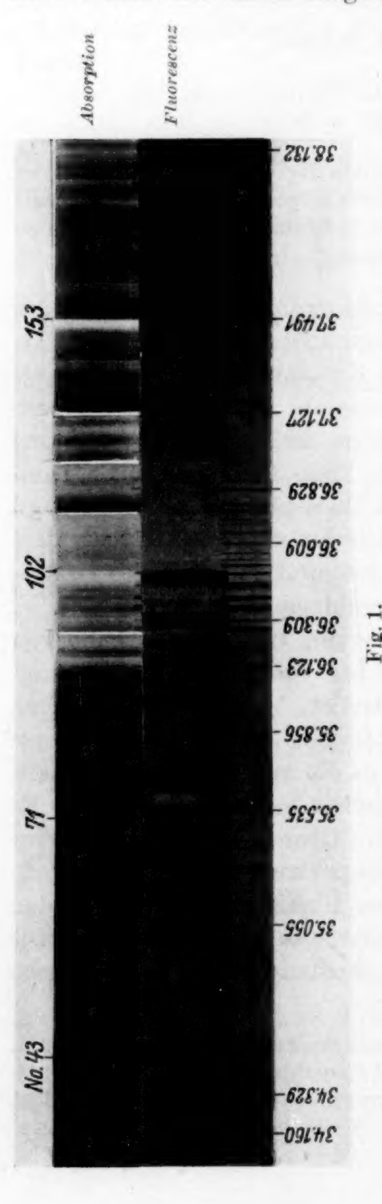


Fig. 1.

Shapiro, Gibbs und Johnson[1]) zeigten vor kurzem, dass das Henrische Absorptionsspektrum bei hohen Werten der Konzentration und Schichtdicke des Benzoldampfes eine bedeutende Erweiterung gegen rot erfährt. Auf Grund dieser Beobachtung war es uns möglich, die Übereinstimmung der erwähnten Spektren im Bereich von 38087 bis 35349 cm^{-1} zu prüfen.

Das Tesla-Luminescenzspektrum des Benzoldampfes wurde vor kurzer Zeit von Austin und Black[2]) mit einer Dispersion von 3 Å pro Millimeter aufgenommen. Wir benutzen im folgenden die Daten dieser Autoren.

Für die Aufnahme des Fluorescenzspektrums diente ein Woodsches Rohr aus Quarz mit angeschmolzenem Kühlmantel. Die Beleuchtung er-

[1]) Shapiro, Gibbs und Johnson, Vorläufige Mitteilung: Physic. Rev. **35**, 1422. 1930. [2]) Austin und Black, Physic. Rev. **35**, 452. 1930.

folgte senkrecht zur Beobachtungsrichtung oder von vorn. Als Lichtquelle diente eine Gleichstrom-Quecksilberdampflampe. Das Licht wurde nicht weiter gefiltert, da die Anregung, wie Pringsheim und Reimann[1]) fanden, unter diesen Bedingungen praktisch nur durch *Hg* 2537 Å erfolgt.

Für die Aufnahme des Absorptionsspektrums bei grossen Dampfkonzentrationen und Schichtdicken verwendeten wir ein 100 cm langes Absorptionsrohr aus Quarz, das in einem seitlichen Ansatz eine kleine Menge flüssigen Benzols enthielt. Durch gleichmässiges Erwärmen des Rohres in einem langen, gleichfalls mit Fenstern versehenen Ofen, konnte der Dampfdruck des Benzols im Innern des Rohres auf mehr als 760 mm erhöht werden. Als kontinuierliche Lichtquelle diente der Unterwasserfunken nach V. Henri und als Bezugsspektrum das Funkenspektrum des Eisens. Das Benzol wurde aus Kahlbaumschen Benzol zur Kryoskopie durch dreimaliges Ausfrieren und darauffolgende fraktionierte Destillation gewonnen.

Fig. 1 zeigt das Fluorescenzspektrum bei $p = 60$ mm sowie einige Ausschnitte aus dem langwelligen Teil des Absorptionsspektrums, die bei verschiedenen Dampfdrucken aufgenommen worden sind.

Das Ergebnis unserer Ausmessung des Fluorescenzspektrums sowie des langwelligen Teiles des Absorptionsspektrums teilen wir in untenstehender Tabelle mit. Die Intensitätsangaben beruhen auf Schätzungen. Die Tabelle enthält weiterhin die Ausmessung des Tesla-Luminescenzspektrums von Austin und Black.

Die Tabelle lässt leicht erkennen, dass das Absorptionsspektrum im Bereich von 35346 bis 37485 cm^{-1} fast vollständig mit dem Fluorescenzspektrum koinzidiert. Die Kanten der meisten Banden stimmen in den zwei Spektren auf 1 bis 3 cm^{-1}, d. h.innerhalb der Messgenauigkeit überein. Als erhebliche Abweichung stellt man lediglich das Fehlen der mittelstarken Bande Nr. 145 im Absorptionsspektrum fest. Von 37485 cm^{-1} nach kurzen Wellen wird das Fluorescenzspektrum sehr schwach. Wir konnten hier, auch bei Beleuchtung von vorn, nur die zwei schwachen Banden Nr. 158 und 180 erhalten, während Pringsheim und Reimann noch einige weitere Banden in diesem Gebiet fanden. Reimann nimmt indessen an, dass ein Teil dieser Banden von dem Wandbeschlag emittiert wird, der bei der Bestrahlung von Benzoldampf stets entsteht.

1) Pringsheim und Reimann, loc. cit.

Tabelle.

Nr.	Absorptionsspektrum u.v. Rand cm⁻¹	Absorptionsspektrum Breite cm⁻¹	Absorptionsspektrum Int.	Fluorescenzspektrum u.v. Rand cm⁻¹	Fluorescenzspektrum Breite cm⁻¹	Fluorescenzspektrum Int	Tesla-Luminiscenzspektrum u.v. Rand cm⁻¹
1							31654
2							32228
3							32300
4							32349
5							32399
6				32420	34	00	
7							32457
8							32506
9							32519
10							32582
11							32664
12							32748
13							33118
14							33182
15							33218
16				33242	28	00	
17							33286
18				33341	30	00	33340
19				33381	15	00	33378
20				33439	12	00	33440
21				33481	14	0	33481
22				33506	10	0	33507
23				33545	14	0	33540
24							33763
25				33878	20	0	33876
26				34038	6	0	34038
27				34068	8	00	
28				34086	6	0	34086
29							34115
30				34169	15	0	34172
31				34204	8	0	34203
32				34231	10	1	34230
33				34264	10	00	34264
34				34304	12	0	34301
35				34330	20	2	34331
36				34362	15	1	34364
37				34396	17	1	
38				34418	13	1	
39							34428
40				34464	24	2	34465
41				34492	14	3	34496
42				34519	5	2	
43				34527	6	2	34526
44				34712	10	1	
45				34790	37	0	
46				34811	16	0	
47				34839	32	0	
48				34872	8	0	34875
49				34913	16	0	
50				34985	28	1	34985
51				35000	8	2	

Tabelle (Fortsetzung).

Nr.	Absorptionsspektrum u.v. Rand cm^{-1}	Absorptionsspektrum Breite cm^{-1}	Absorptionsspektrum Int.	Fluorescenzspektrum u.v. Rand cm^{-1}	Fluorescenzspektrum Breite cm^{-1}	Fluorescenzspektrum Int.	Tesla-Luminiscenzspektrum u.v. Rand cm^{-1}
52				35019	6	1	35023
53				35036	14	1	35041
54				35094	28	1	35094
55				35138	14	2	
56				35161	20	4	
57				35189	12	2	35188
58				35227	24	2	35227
59				35245	8	1	
60				35254	6	0	35254
61							35269
62				35292	10	00	35289
63				35324	24	4	35322
64	35346	20	0	35349	8	3	35349
65	35393	6	00	35392	12	2	35391
66				35404	10	1	
67	35417	8	0				35417
68				35436	7	0	
69	35459	8	00	35459	14	1	35450
70	35485	4	0	35486	23	9	35485
71	35510	4	0	35511	17	8	35511
72							35535
73	35552	6	0	35550	32	2	
74				35587	8	0	
75	35706	4	00	35706	10	2	35701
76	35751	17	00	35754	10	0	
77	35843	22	0	35840	40	1	35839
78	35864	4	00	35865	14	1	
79	35912	18	00	35914	9	1	
80	35972	10	0	35975	12	2	
81	35998	10	0	35998	8	3	35996
82	36011	3	00	36008	6	0	
83	36019	10	0	36017	12	1	36020
84	36044	4	0				
85	36066	4	0	36066	30	2	36068
86	36078	4	00	36078	8	1	
87	36096	4	00				
88	36132	18	2	36134	22	5	
89	36159	8 (35)[1]	4	36157	8 (33)	7	36157
90	36177	6 (15)	3	36174	6 (20)	5	36176
91	36220	10	2	36220	20	2	
92	36233	8	2	36234	10	0	36239
93	36251	6	1	36253	12	1	36251
94							36275
95	36319	4 (40)	5	36317	3 (30)	8	36317
96	36337	4 (20)	4	36337	4 (20)	7	36337
97	36380	20	1	36381	22	2	

[1]) Die derartig bezeichneten Banden besitzen einen abgegrenzten intensiven Bandenkopf. Die erste Zahl gibt die Breite desselben an, während die Gesamtbreite der Bande in Klammern angegeben wird.

Tabelle (Fortsetzung).

Nr.	Absorptionsspektrum u.v. Rand cm^{-1}	Absorptionsspektrum Breite cm^{-1}	Absorptionsspektrum Int.	Fluorescenzspektrum u.v. Rand cm^{-1}	Fluorescenzspektrum Breite cm^{-1}	Fluorescenzspektrum Int.	Tesla-Luminiscenzspektrum u.v. Rand cm^{-1}
98	36391	4	3	36388	6	5	36388
99	36412	4	2	36413	8	2	36413
100							36436
101	36480	6 (48)	6	36478	6 (42)	10	36478
102	36497	6 (40)	5	36496	6 (35)	9	36497
103	36511	3	0	36511	8	0	
104	36529	3	0	36529	8	1	36532
105	36538	3	1	36539	8	1	
106							36557
107	36628	5	2	36627	4	1	36624
108							36648
109	36660	3	1	36660	6	0	
110	36672	3	00	36672	4	00	
111	36689	3	00	36688	6	0	
112	36702	4	0	36700	6	0	
113	36751	30	1				
114	36771	3	1	36773	35	0	36773
115	36826	3	0	36825	24	1	
116	36833	2	00				36835
117	36841	3	00	36841	10	1	
118	36858	3	1	36858	12	0	
119	36887	6	00				
120	36899	4	0				
121	36907	3	0	36912	37	0	36921
122	36975	3	0	36974	3	2	
123	36993	3	2	36992	3 (40)	2	36995
124	37002	3	2	37001	3 (30)	1	37002
125	37019	4	0	37017	3	0	
126	37044	3	00	37043	3	2	
127	37052	3	0	37052	6	2	
128	37058	3	1	37058	3	1	
129	37068	3	1	37068	5	1	
130	37078	4	0	37079	11	00	37078
131	37127	5	1				
132	37153	12	1				
133	37163	4	2	37162	4 (27)	5	37161
134							37175
135	37209	3	0				
136	37220	32	1	37219	4 (22)	3	37224
137	37234	3	2	37235	4 (18)	2	37233
138	37248	17	1				
139	37292	20	2	37291	8	2	
140	37306	30	3	37306	14	2	
141	37325	3	4	37323	12	6	37321
142	37331	3	2	37331	6	0	
143	37344	4	0				
144	37364	8	0				
145				37375	4	3	
146	37390	15	1	37392	3	0	37393
147	37396	3	2	37396	3	3	
148	37405	3	00				

Tabelle (Fortsetzung).

Nr.	Absorptionsspektrum u.v. Rand cm⁻¹	Absorptionsspektrum Breite cm⁻¹	Absorptionsspektrum Int.	Fluorescenzspektrum u.v. Rand cm⁻¹	Fluorescenzspektrum Breite cm⁻¹	Fluorescenzspektrum Int.	Tesla-Luminiscenzspektrum u.v. Rand cm⁻¹
149	37424	16	2	37424	10	00	
150							37455
151	37461	12	3	37461	4	2	37465
152	37474	6	5	37474	4	3	37472
153	37485	6	10	37486	4 (36)	5	37478
154	37491	4	0				
155	37516	3	00				
156	37525	4	0				37532
157	37542	3	0				
158	37617	4 (50)	4	37617	4 (15)	1	37618
159	37628	3	0				
160	37633	2	0				
161	37644	3	00				
162	37652	5	1				
163	37678	10	0				
164	37712	15	0				
165							37739
166	37769	24	1				37776
167	37796	3 (20)	0				
168	37815	3	00				
169	37822	3	00				
170	37838	3	0				37843
171	37880	24	0				
172	37915	6	00				
173	37930	3	0				
174	37935	3	0				
175	37947	2	00				
176	37971	2	00				
177	38000	12	0				37996
178	38011	8	1				38014
179	38044	6	0				
180	38088	4	1	38087	4	00	38086
181	38121	8	0				

Das Tesla-Luminiscenzspektrum stimmt weniger gut mit den zwei anderen Spektren überein, da in ihm ziemlich viele Banden fehlen. Es handelt sich dabei meistens um Banden, die im Fluorescenz- und Absorptionsspektrum schwach sind. Austin und Black nahmen das Tesla-Luminiscenzspektrum nur bei sehr niedrigen Dampfdrucken (0,01 bis 0,1 mm) auf und es erscheint möglich, dass das Fehlen dieser Banden durch die geringe Intensität der von ihnen erhaltenen Spektren bedingt ist. In diesem Zusammenhang weisen wir darauf hin, dass die Struktur des Tesla-Luminiscenzspektrums vom Dampfdruck nicht abzuhängen scheint. Austin und Black erhielten bei 0·01 bis 0·1 mm ungefähr dasselbe Spektrum wie MacVicker, Marsh und Steward

bei Dampfdrucken bis zu 65 mm. Ein genauer Vergleich dieser Untersuchungen ist leider nicht möglich, da die letztere Arbeit mit ziemlich kleiner Dispersion durchgeführt worden ist. Dieses Verhalten des Tesla-Luminiscenzspektrums verdient besonderes Interesse, da die Struktur des Fluorescenzspektrums bekanntlich stark vom Dampfdruck abhängt[1]). Im Spektralbereich von 38086 bis 40456 cm^{-1} wurden von Austin und Black noch weitere 16 Tesla-Luminiscenzbanden gemessen, die wir in der Tabelle nicht anführen.

In einer folgenden Arbeit sollen die Koinzidenz des Fluorescenzspektrums mit dem Absorptionsspektrum und die Unabhängigkeit des ersteren Spektrums von der Anregungsfrequenz auf die besondere Struktur des Benzolbandensystems zurückgeführt werden.

Wir danken Herrn Prof. V. Henri für das rege Interesse, mit dem er den Fortgang dieser Arbeit verfolgte und für wertvolle Ratschläge. Der experimentelle Teil der Untersuchung wurde 1929 bis 1930 ausgeführt.

[1]) Pringsheim und Reimann, loc. cit. Reimann, loc. cit. Almasy, Naturw. **20**, 296. 1932. Kistiakowsky und Nell, Physic. Rev. **41**, 595. 1932.

Zürich, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Oberflächenbestimmung durch Adsorption von Wassermolekülen.

Von

J. H. de Boer und C. J. Dippel.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven-Holland.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 2. 34.)

Die erste, sehr stark adsorbierte Schicht von Wassermolekülen an einer CaF_2-Oberfläche kann durch Einwirkung von Cs und Bestimmung des entstandenen H_2 oder Cs_2O ermittelt werden, wodurch auch die Oberflächengrösse bestimmt ist. Dadurch können Schlüsse auf die Besetzungsdichte bei der Jod-, atomaren Wasserstoff- und Nitrophenoladsorption gezogen werden.

§ 1. Einleitung.

Während vakuumsublimierte CaF_2-Schichten zu Jodadsorptionsversuchen sehr geeignet sind, gelingt es kaum, zuverlässige und reproduzierbare Werte an pulverförmigem CaF_2 zu erzielen. Das hierbei gebrauchte Pulver ist aus gereinigtem, fein gemahlenem und geschlämmtem mineralischem Fluorit hergestellt und ist, da bei Fluorit die Oktaederfläche die Spaltfläche darstellt, wahrscheinlich an der Aussenseite von Oktaederflächen begrenzt. Somit wird auch bei dem Pulver, wie bei den durch Vakuumsublimierung erhaltenen Schichten[1]), die Aussenseite durch Fluorionen gebildet sein. Dafür spricht auch die relativ leicht eintretende Reaktion der Oberfläche der Pulverteilchen mit Alizarin, wobei Fluorwasserstoff entweicht. Mittels dieser Reaktion wurde bei einem ähnlichen Pulver, wie die hier gebrauchten, die Oberfläche zu ungefähr $0{\cdot}8 \cdot 10^4\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{g}$ bestimmt[2]). An Oberflächen von dieser Grössenordnung sollte man, wenn sich eine monomolekulare[3]) Jodadsorptionsschicht bilden würde, eine Jodadsorption von etwa 10 μgAtom J/g erwarten. Alle erhaltenen Zahlen bleiben aber weit unter diesem Wert; im Höchstfalle wurden etwa 3 μgAtom J/g gefunden, wenn das Pulver heissgepumpt wurde.

Die Ursache dieser schlechten Adsorption von Jod ist, wie weiter unten gezeigt wird, dem Vorhandensein adsorbierter Wassermoleküle

[1]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 153. 1931; **14**, 149. 1931. [2]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 295. 1932. [3]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 11. 1933.

an der Oberfläche zuzuschreiben. Diese Wassermoleküle haften so fest an den Oberflächenionen, dass sie bei Zimmertemperatur nicht entfernt werden können. Eine tagelange Evakuierung, wobei flüssige Luftkühlung angewandt wird, ja selbst eine monatelange Aufbewahrung im Hochvakuum über P_2O_5 ist nicht imstande, diese adsorbierte Wasserhaut zu entfernen. Es handelt sich hierbei um die direkt an der Oberfläche adsorbierte erste Molekülschicht; eventuelle weitere Wasserschichten, die im Gleichgewicht mit Wasserdampf adsorbiert werden, lassen sich natürlich unter diesen Umständen leicht entfernen, die erste Schicht der adsorbierten Wassermoleküle aber nicht.

Bei erhöhter Temperatur lässt sie sich ebenfalls nicht als solche entfernen, sondern reagiert sie, wie weiter unten beschrieben wird, mit den Ionen der Salzoberfläche.

Im folgenden wird eine Methode beschrieben, um diese adsorbierte Wasserschicht quantitativ zu bestimmen, wobei zu gleicher Zeit die Grösse der Salzoberfläche dann bestimmt wird.

§ 2. Die Bestimmung der monomolekularen Wasserschicht.

Das Prinzip der Bestimmungsmethode ist die Einwirkung von Caesium und die Messung des entstandenen Wasserstoffes.

Der Apparat (Fig. 1) ist bei A an die Pumpleitung angeschlossen und kann mittels des Quecksilberverschlusses B abgeschlossen werden.

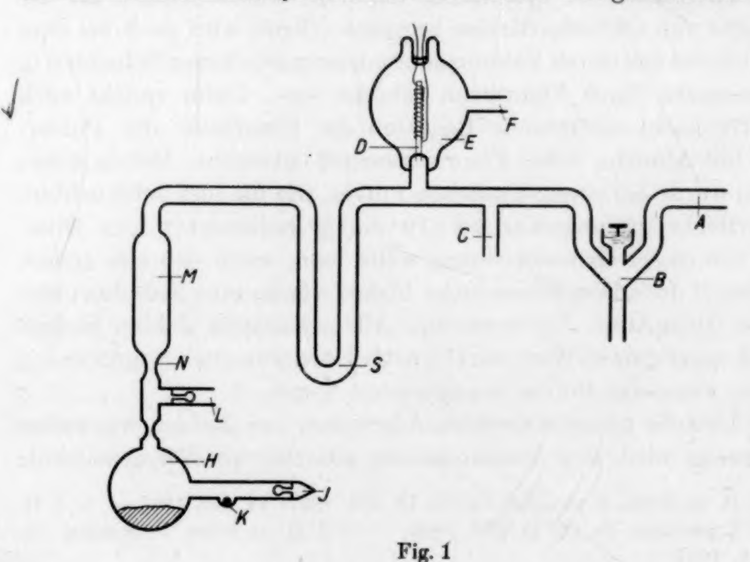


Fig. 1

Die Leitung *C* führt zum geeichten MacLeod-Manometer, mit drei Messbereichen. Das Palladiumröhchen *D* steht mit der Apparatur in offener Verbindung, ist aber oben abgeschlossen. Das Röhrchen ist von einem Hitzdraht umgeben und befindet sich im Gefäss *E*, das durch *F* gesondert evakuiert werden kann. Wenn sich im Apparat Wasserstoff befindet, diffundiert dieser beim Erhitzen des Hitzdrahtes durch das Röhrchen *D* hindurch in das Gefäss *E*, so dass in dieser Weise praktisch aller Wasserstoff aus der Apparatur entfernt werden kann.

Bei einem ersten Versuch befand sich in *H* 3·3 g pulverförmiges CaF_2. Nachdem während eines ganzen Tages evakuiert worden war, wurde der Quecksilberverschluss *B* geschlossen und um den U-förmigen Teil *S* flüssige Luft gestellt, damit der Quecksilberdampf mit dem Caesium keine Amalgambildung geben konnte. Mittels der Eisenkugel *K* wurde der gläserne Verschluss des Caesiumbehälters *I* zerbrochen, so dass der *Cs*-Dampf mit dem CaF_2 in Berührung treten konnte. Am nächsten Tage wurde mittels des MacLeod-Manometers der Druck zu $23 \cdot 10^{-3}$ cm gemessen, das Salz war noch ungefärbt. Das Caesium wurde jetzt durch Erhitzen von *I* auf 100° bis 150° C nach *H* getrieben; die oberen Schichten des CaF_2 färbten sich dabei blau[1]). Mittels magnetischer Bewegung der Eisenkugel *K* wurde das Salz öfters umgerührt; das ganze Salz färbte sich nun tiefblau, der Druck stieg zuerst an, um später wieder während des Blauwerdens abzufallen. Es wurde jetzt der ganze CaF_2-Teil bis oberhalb *N* auf 350° C erhitzt; nach $^1/_2$ Stunde war das Salz wieder entfärbt, das Caesium war in *M* kondensiert, der Druck war sehr gesteigert; nach Abkühlung auf Zimmertemperatur (20° C) wurde er zu 0·137 cm bestimmt. Mittels des Palladiumröhrchens konnte praktisch alles entfernt werden, das Gas war also Wasserstoff. Mit dem bekannten Volum, das für jeden Apparat gesondert bestimmt wurde und hier 910 cm³ betrug, und nach Korrektion für 0° C, berechnet sich die Menge H_2 zu 68·5 μMol. An der Oberfläche des CaF_2-Pulvers sind also 68·5 μMol Wasser adsorbiert gewesen.

Nach der Evakuierung wurde bei *N* abgeschmolzen (Fig. 2) und wurde an *L* ein Seitenrohr angeschmolzen, das einen Jodbehälter *O* enthielt. Der sich zwischen den gläsernen Verschlüssen *P* und *Q* befindende Teil wurde durch *R* evakuiert und bei *S* abgeschmolzen. Mittels der Eisenkugel *T* wurden darauf *P* und *Q* zerbrochen, so dass

[1]) J. H. de Boer und C. J. Dippel, Z. physikal. Ch. (B) 21, 278. 1933.

der Joddampf aus dem Behälter *O* in den Apparat treten konnte. Augenblicklich färbte sich jetzt das CaF_2 gelbbraun, welche Farbe nach kurzer Zeit schon in Dunkelbraun übergegangen war.

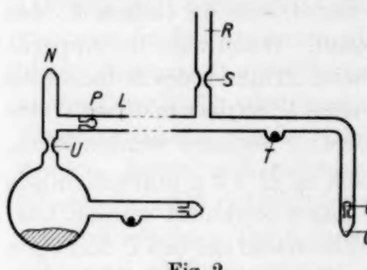


Fig. 2.

Es besteht also ein grosser Unterschied zwischen dem mit *Cs* behandelten CaF_2 und gewöhnlichem CaF_2, indem nach der Wasserzersetzung durch *Cs* anscheinend viel Jod adsorbiert wird.

Im oben beschriebenen Versuch wurde die adsorbierte Jodmenge bei einem relativen Joddruck $\frac{p}{p_0} = 0{\cdot}85$ nach Abschmelzen bei *U* zu $74{\cdot}5\,\mu$gAtom bestimmt. Es werden also nach der *Cs*-Behandlung und Entfernung des Caesiums praktisch ebensoviel Atome Jod adsorbiert (halb soviel Moleküle) wie Moleküle Wasser adsorbiert gewesen sind.

§ 3. Bestimmung der gebildeten Cs_2O-Haut und Jodadsorption an dieser Haut.

Da im oben beschriebenen Versuch nicht mehr bestimmt werden konnte, ob bei der Wiederentfernung des *Cs* auch das aus dem Wasser gebildete Caesiumoxyd mitsublimiert oder zersetzt war und da überdies die Jodadsorption einen zu hohen Wert vortäuschen konnte, da die Gefässwand, anscheinend infolge der vorangehenden *Cs*-Einwirkung, ebenfalls Jod adsorbiert hat, wurde bei den weiteren Versuchen etwas anders vorgegangen.

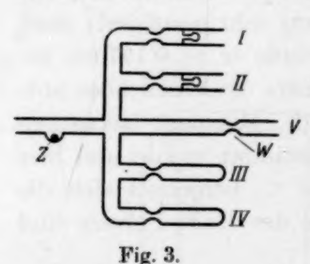


Fig. 3.

Nach der Entfernung des entwickelten Wasserstoffs und nach dem Abschmelzen bei *N* (Fig. 1) wird bei *L* (Fig. 2) der in Fig. 3 wiedergegebene Apparat angeschmolzen. Nach der Evakuierung durch *V* und dem Abschmelzen bei *W* wird mittels der Eisenkugel *Z* der gläserne Verschluss *P* (Fig. 2) zerbrochen und wird durch Neigen und Schütteln des Apparates das CaF_2 so gut wie möglich über die Röhrchen *I*, *II*, *III* und *IV* verteilt. Diese Röhrchen werden dann abgeschmolzen; *I* und *II* werden in gleicher Weise wie in Fig. 2 angedeutet ist, mit einem Jodbehälter verbunden und dienen zur Jodadsorptionsbestimmung; von den in *III* und *IV* befindlichen Mengen

CaF_2 wird jodometrisch die Alkalität[1]) bestimmt. Bei den Jodbestimmungen wird dem Lösungsmittel (KJ-Lösung mit geringem Jodgehalt und etwas Stärke)[2]) etwas Salzsäure hinzugegeben, um die vorhandenen Caesiumoxydmengen zu neutralisieren, da sonst der gefundene Jodgehalt zu niedrig ausfällt. Zu der Vergleichssäuremenge bei der jodometrischen Alkalitätsbestimmung wird etwa 1 g CaF_2-Pulver gegeben, um eine eventuell schon vorhandene kleine alkalische Reaktion des unbehandelten CaF_2-Pulvers zu korrigieren.

Nach den Bestimmungen werden die CaF_2-Mengen durch gewogene Gooch-Tiegel filtriert, getrocknet und gewogen.

Wir geben jetzt einige Versuchsresultate. Es wurden 4·2 g CaF_2-Pulver mit Cs behandelt; gleichwie in dem in § 2 beschriebenen Versuch entwickelte sich Wasserstoff, es färbte sich beim Eindestillieren des Cs das Salz tiefblau, wobei zuerst der Druck anstieg, dann wieder abfiel und es entwickelte sich viel Wasserstoff während des Erhitzens auf 300° C, wobei das Cs nach oben abdestillierte und das Salz wieder entfärbt wurde. Nach Abkühlung wurde der Druck zu 0·167 cm bestimmt (Volum 780 cm³, Temperatur 20° C); am nächsten Tag war der Druck konstant geblieben, erneute Erhitzung und Abkühlung gaben keine Änderung. Diese Wasserstoffbestimmung ermittelte also die adsorbierte Wassermenge zu 72·0 μMol für 4·2 g CaF_2. Die Bestimmungen an den Röhrchen ergaben folgende Resultate:

Röhrchen *I*: 0·685 g CaF_2; bei $\frac{p}{p_0} = 0{\cdot}9$, Jodadsorption: 12·3⁵ μgAtom
= 18·0 μgAtom J/g.

Röhrchen *II*: 0·774 g CaF_2; bei $\frac{p}{p_0} = 0{\cdot}9$, Jodadsorption: 14·1⁵ μgAtom
= 18·3 μgAtom J/g.

Röhrchen *III*: 1·007 g CaF_2; 37·5 μgÄquiv. Alkalität
= 37·0 μgÄquiv./g.

Röhrchen *IV*: 1·086 g CaF_2; 40·0 μgÄquiv. Alkalität
= 36·8 μgÄquiv./g.

Die Wasserstoffbestimmung zeigte also, dass auf 1 g CaF_2-Pulver 17·1 μMol H_2O adsorbiert war; die Alkalitätsbestimmung ist damit vorzüglich in Übereinstimmung, da sie $\frac{36{\cdot}9}{2} = 18{\cdot}5$ μMol Cs_2O pro Gramm CaF_2 lieferte. Weiter finden wir hier auch wieder, dass halb soviel Moleküle Jod $\left(\frac{18{\cdot}2}{2}\right)$ adsorbiert werden als Moleküle Wasser.

[1]) J. H. de Boer und C. J. Dippel, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 280. 1933.
[2]) Vgl. Z. physikal. Ch. (B) **13**, 137. 1931.

Unbehandeltes CaF_2-Pulver zeigte sich praktisch neutral, es wurden 0·9 μgÄquiv./g CaF_2 gefunden.

§ 4. Caesiumbehandlung von heissgepumptem CaF_2-Pulver.

Bei den oben beschriebenen Versuchen ist das Gefäss kalt evakuiert. Dabei werden die direkt an der Oberfläche des CaF_2-Pulvers adsorbierten Wassermoleküle nicht entfernt. Wie schon in § 1 erwähnt wurde, kann selbst dieses Wasser bei monatelangem Aufbewahren im Hochvakuum über P_2O_5 nicht entfernt werden.

Wenn nun das Gefäss mit dem CaF_2-Pulver während 4 Tage auf 400° C an der Pumpe erhitzt wird, scheint es doch, dass das Wasser entfernt ist. Bei der nun folgenden Cs-Behandlung wird das Salz durch Cs-Adsorption stark blau gefärbt, es wird aber kein Wasserstoff entwickelt. Während des Erhitzens auf 300° C, um das Cs wieder abzudestillieren, entwickelte sich ein wenig Wasserstoff, welcher von der Reaktion vom Cs-Dampf mit der Glasoberfläche stammte[1]) (es wurden im ganzen 0·7 μMol H_2 erhalten, also nur 1 % von der bei dem Versuch von § 3 erhaltenen Menge; die CaF_2-Menge war wieder 4·2 g).

Das CaF_2 wurde nun wieder über vier Röhrchen verteilt und zur Alkalitätsbestimmung und Jodadsorption fertiggemacht. Dabei zeigte es sich, dass infolge des langen Erhitzens auf 400° C das Pulver gewissermassen eine Sinterung erlitten hat, die Körnchen waren etwas zusammengebacken. Die folgenden Resultate wurden erhalten:

Röhrchen *I*: 0·662 CaF_2; bei $\frac{p}{p_0} = 0{\cdot}9$ Jodadsorption: 8·5 μgAtom $= 12{\cdot}8$ μgAtom J/g.

Röhrchen *II*: 0·339 CaF_2; bei $\frac{p}{p_0} = 0{\cdot}9$ Jodadsorption: 3·5[5] μgAtom $= 10{\cdot}5$ μgAtom J/g.

Röhrchen *III*: 0·711 CaF_2; 8·9 μgÄquiv. Alkalität = 12·5 μgÄquiv./g.

Röhrchen *IV*: 0·793 CaF_2; 12·5 μgÄquiv. Alkalität = 15·8 μgÄquiv./g.

Die Jodadsorptionszahlen sind etwas kleiner als beim Versuch in § 3, dies muss aber der obenerwähnten Sinterung zugeschrieben werden, wodurch anscheinend die effektive Oberfläche auf etwa $^2/_3$ des ursprünglichen Wertes verringert ist.

Auffallend ist es hier, dass das Pulver eine grosse Alkalität zeigt, während doch kein Wasserstoff entwickelt wurde, also auch kein $CsOH$ oder Cs_2O gebildet wurde. Weiter ist die gefundene Alkalität

---

1) J. H. de Boer und C. J. Dippel, Z. physikal. Ch. (B) 21, 282. 1933.

von derselben Grösse wie die Jodadsorption, die ganze Oberfläche hat hier also doch zur Alkalität beigetragen.

Man könnte noch daran denken, dass beim Auftreiben des Caesiums doch etwas hinterblieben war oder vielleicht in das CaF_2 hineindiffundiert war. Dass aber die gefundene Alkalität nicht daran zugeschrieben werden darf, zeigt sich, wenn man CaF_2 4 Tage auf 400° C im Hochvakuum erhitzt und dann direkt, also ohne Cs-Behandlung, die Alkalität bestimmt. Auch in diesem Fall haben wir bei unserem Pulver Werte gefunden, die zwischen 12 und 15 μgÄquiv./g CaF_2 schwankten.

§ 5. Besprechung der an CaF_2-Pulver erhaltenen Resultate.

Die Versuchsresultate lassen sich in folgender Weise deuten. Die erste, monomolekulare Wasseradsorptionsschicht an CaF_2 lässt sich durch Kaltevakuierung nicht entfernen. Bei Einwirkung von Cs-Dampf bildet sich an der Oberfläche $CsOH$ und später Cs_2O, wobei Wasserstoff entsteht. Der Wasserstoff wird zuerst als Atome gebildet, welche Atome die Neigung haben, an der Oberfläche adsorbiert zu bleiben[1]). Bei weiterem Zutritt von Cs entweichen sie teilweise, werden aber auch vielleicht teilweise direkt zu CsH-Molekülen gebunden. Indem sich an der gebildeten monomolekularen Cs_2O-Schicht Cs adsorbiert (unter Blaufärbung), werden aus der H_2-Gasphase auch wieder Wasserstoffmoleküle unter Bildung von CsH-Molekülen aufgenommen, wodurch der Druck wieder zeitweise abnimmt. Adsorbierte Cs-Atome verbinden sich nämlich, im Gegensatz zu kompakten Cs-Schichten, sehr leicht mit Wasserstoff[2]). Beim Erhitzen auf 300° C zersetzen sich die CsH-Moleküle, Wasserstoff kommt quantitativ frei, das Cs destilliert ab, die Cs_2O-Haut bleibt an der CaF_2-Oberfläche. Das kompakte, abdestillierte Cs nimmt praktisch keinen Wasserstoff auf. An der, mit einer monomolekularen Cs_2O-Haut versehenen CaF_2-Oberfläche lässt sich Jod mit dunkelbrauner Farbe recht gut adsorbieren.

Auf jedem adsorbierten H_2O-Molekül bildet sich ein Cs_2O-Molekül und ein H_2-Molekül, an jedem zweiten Cs_2O-Molekül lässt sich ein J_2-Molekül adsorbieren.

Bei Erhitzung auf 400° C des unbehandelten CaF_2-Pulvers entweicht das Wasser nicht als solches, sondern reagiert mit den Fluor-

[1]) J. H. de Boer und J. J. Lehr, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 423. 1933.
[2]) J. H. de Boer und C. J. Dippel, Naturw. **21**, 204. 1933.

ionen der Oberfläche, an welchen es adsorbiert ist. Diese Reaktion lässt sich durch das folgende Schema von Fig. 4 wiedergeben.

Fig. 4.

Oberflächlich findet also „Dampfhydrolyse"[1]) statt, wodurch eine ähnliche Reaktion eintritt wie die früher bei der Alizarineinwirkung gefundene[2]).

Für jedes zweite H_2O-Molekül bildet sich ein O^{2-}-Ion an der Oberfläche, das bei der Alkalitätsbestimmung wieder als $2\,OH^-$ bestimmt wird. In diesem letzten Falle steht also jedes gefundene OH^- für ein ursprünglich anwesendes H_2O-Molekül. An jedem O^{2-}-Ion dieser letzten Oberfläche kann wieder ein Jodmolekül adsorbiert werden.

Die Wassermoleküle werden infolge ihres kleinen Volums und grossen Dipolmoments hauptsächlich durch Dipolbindung an den Fluorionen der Oberfläche adsorbiert werden[3]). In dieser Auffassung wird man noch bestärkt, wenn man bedenkt, dass das periphere Moment einer der OH-Bindungen und nicht das Totalmoment wirksam sein wird[4]), wie es auch in Fig. 4 zum Ausdruck gebracht worden ist. Somit kann angenommen werden, dass jedes H_2O-Molekül sich auf einem Fluorion befindet und mit Hinsicht auf das kleine Volum des Wassermoleküls scheint es nicht unwahrscheinlich, dass auch jedes Fluorion der Oberfläche von einem adsorbierten Wassermolekül bedeckt ist. Wenn dies der Fall ist, so hat man in der Bestimmung der ersten adsorbierten Wasserschicht auch eine Bestimmung der Oberflächengrösse zu sehen. In den oben beschriebenen Versuchen haben wir also ein CaF_2-Pulver gehabt, das an der Aussenseite von 17 bis 18 μg Ion Fluorionen besetzt war, das also eine Oberfläche von etwa 1·3 bis 1·4 m^2/g hatte (ein Fluorion der CaF_2-Oktaederoberfläche nimmt 12·9 Å^2 ein).

[1]) Vgl. A. E. van Arkel und J. H. de Boer, Chemische Bindung, S. 227. S. Hirzel, Leipzig 1931. [2]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 281. 1932. [3]) Vgl. auch J. H. de Boer und J. F. H. Custers, Z. physikal. Ch. (B) **25**, 225. 1934. [4]) Vgl. auch G. Briegleb, Z. physikal. Ch. (B) **23**, 118. 1933.

§ 6. Die Wasserbestimmung an einer vakuumsublimierten CaF_2-Oberfläche.

Vakuumsublimierte CaF_2-Schichten haben eine weit grössere spezifische Oberfläche. Überdies haben sie von vornherein keine adsorbierten Wassermoleküle, so dass wir hier die direkt an der CaF_2-Oberfläche adsorbierte Jodmenge mit der adsorbierten Wassermenge vergleichen können. Es wurden in bekannter Weise einige Lampen mit gleicher CaF_2-Schicht ($2{\cdot}3^{5}$ mg) angefertigt. Bei zwei Lampen wurde die Jodadsorption ermittelt; bei einem Joddampfdruck $\frac{p}{p_0} = 0{\cdot}84$ wurde im Mittel $5{\cdot}2^{5}$ μgAtom Jod gefunden. Die maximale Menge Jod, die an der vorliegenden Oberfläche adsorbiert werden kann, berechnet sich daraus zu $7{\cdot}0_{5}$ μgAtom.

An einer anderen Lampe war ein Wasserbehälter angeschmolzen. Nach dem Heisspumpen und Sublimieren des CaF_2 wurde der gläserne Verschluss zerbrochen, so dass Wasserdampf in den Apparat treten konnte. Nach $^1/_2$ Stunde wurde mittels eines mit einem dünnwandigen gläsernen Verschluss versehenen Rohres an den Wasserstoffmessapparat von Fig. 1 angeschmolzen und es wurde während 8 Stunden kaltevakuiert, damit alles Wasser bis auf die erste adsorbierte Schicht entfernt wurde. Die Cs-Behandlung wurde wie bei den Pulverversuchen ausgeführt; es wurden $7{\cdot}4$ μMol H_2 gefunden. Die jetzt folgende Alkalitätsbestimmung ergab $14{\cdot}6$ μgÄquiv. OH^-, also $7{\cdot}3$ μMol Cs_2O.

Somit können an der vakuumsublimierten CaF_2-Schicht ebensoviel Atome Jod, also halb soviel Moleküle Jod adsorbiert werden wie Moleküle Wasser in der ersten Schicht.

§ 7. Die Besetzungsdichte verschiedener Adsorptionsschichten.

Indem wir hier, wie in § 5, annehmen, dass jedes Fluorion der Oberfläche von einem Wassermolekül bedeckt war, heisst dies, dass bei der vakuumsublimierten CaF_2-Schicht maximal ein Jodmolekül für jede zwei Fluorionen der Oberfläche adsorbiert werden kann, ein Resultat, das sich vollkommen mit dem mit Hilfe der atomaren Wasserstoffadsorption gefundenen Ergebnis deckt. Bei der Vergleichung mit der Adsorption von Wasserstoffatomen[1]) wurde ja auch gefunden, dass sich zweimal soviel Atome Wasserstoff als Moleküle Jod an der Oberfläche adsorbieren können.

---

[1]) J. H. de Boer und J. J. Lehr, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 98. 1934.

Wasserstoffatome und Wassermoleküle sind klein genug, um auf jedem Fluorion der CaF_2-Oberfläche (12·9 Å²) adsorbiert werden zu können. Wie LANGMUIR[1]) aber bemerkte, sind Jodmoleküle grösser als wir ursprünglich bei Adsorptionsbetrachtungen einsetzten. Der Durchmesser des Jods ist, wie man aus der Arbeit von HARRIS, MACK und BLAKE[2]) ersieht, sehr stark vom Bindungszustand abhängig. Die zwei Jodatome in einem Jodmolekül sind 2·70 Å voneinander entfernt; dies führt zum Radius 1·35 Å für das Jodatom, wie wir ursprünglich benutzten. Der Abstand zweier Jodatome, die nicht zu demselben Molekül gehören, ist aber grösser; der kürzeste Abstand ist dabei 3·54 Å. Bei der Oberflächenadsorption wird mit diesem Abstand zwischen den nebeneinander angeordneten Jodmolekülen gerechnet werden müssen. Das Jodmolekül beansprucht dann, wenn es liegend adsorbiert wird, also mit beiden Atomen der Oberfläche parallel gelegt wird, einen Platz von 3·54 (3·54 + 2·70) = 22·1 Å². Aus diesem Grunde kann nicht auf jedem Fluorion, sondern erst auf jedem zweiten Fluorion der Oberfläche ein Jodmolekül adsorbiert werden, in völliger Übereinstimmung mit den oben erhaltenen Resultaten.

Es wurde früher gefunden[3]), dass an der vakuumsublimierten CaF_2-Oberfläche zweimal soviel Moleküle Orthonitrophenol als Jodmoleküle adsorbiert wurden. Nachdem wir jetzt mittels der hier beschriebenen Wasseradsorption die Oberflächengrösse kennen, können wir schliessen, dass auf jedes Fluorion der Oberfläche also ein Orthonitrophenolmolekül fällt. Dies ist aber bei einer monomolekularen Adsorptionsschicht unmöglich, da selbst bei senkrechter Stellung das Orthonitrophenolmolekül mehr als 20 Å² beansprucht. Phenolmoleküle werden an der CaF_2-Oberfläche liegend adsorbiert, in dem Sinne, dass der OH-Dipol auf die Fluorionen gerichtet und der C_6H_5-Rest der Oberfläche parallel gelegt wird[4]). Dasselbe Verhalten würde man auch den Orthonitrophenolmolekülen zuschreiben müssen; es kann aber sein, dass bei zunehmender Besetzungsdichte der adsorbierten Schicht Energie gewonnen wird, wenn die Phenylreste ihre liegende Stellung verlassen und einander parallel und senkrecht (oder schief) zur Oberfläche gerichtet werden. Dies wird der Fall sein, wenn die VAN DER WAALSschen Anziehungskräfte der Phenylreste untereinander

---

[1]) I. LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **54**, 2812. 1932. [2]) P. M. HARRIS, E. MACK und F. C. BLAKE, J. Am. chem. Soc. **50**, 1583. 1928. [3]) J. H. DE BOER, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 11. 1933. [4]) J. H. DE BOER und J. F. H. CUSTERS, Z. physikal. Ch. (B) **25**, 225. 1934.

die VAN DER WAALSschen Kräfte zwischen der Oberfläche und den Phenylresten überwinden können. In diesem Fall beanspruchen die Orthonitrophenolmoleküle jedes für sich wieder etwas mehr als 20 Å^2 und müssen wir bei gesättigter Adsorption eine bimolekulare Schicht annehmen.

Es werden nur halb soviel Paranitrophenolmoleküle adsorbiert als Orthonitrophenolmoleküle. Vor kurzem wurde gezeigt[1]), dass diese Adsorption auch zur Ausbildung einer bimolekularen Schicht führt, wobei die erste Paranitrophenolschicht auch bei vollbesetzter Adsorption liegend adsorbiert bleibt (also etwa 50 Å^2 per Molekül beansprucht) und die zweite Schicht durch VAN DER WAALSsche Adsorption sich an die erste anlegt. Hier ist denn auch eine Parallelrichtung der Phenylreste untereinander weniger zu erwarten, da dann auch die Dipolmomente gleichgerichtet sein würden, was mit einer erheblichen Abstossung verbunden ist; bei Orthonitrophenol ist dies nicht der Fall, da die Teilmomente der OH- und NO_2-Gruppe hier gerade das Parallelrichten fördern werden[2]).

§ 8. Die Struktur der CaF_2-Schicht.

Wir können jetzt auch die spezifische Oberflächengrösse und die mittlere Lamellendicke der vakuumsublimierten CaF_2-Schicht bestimmen. Beim Versuch von § 6 waren $2{\cdot}3_5$ mg CaF_2 sublimiert und wurden $7{\cdot}3$ μMol Wasser an der Oberfläche in erster Schicht adsorbiert. Somit befinden sich $7{\cdot}3 \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{17}$ Fluorionen an der Oberfläche. Da jedes Fluorion in der Oktaederfläche des $CaF_2 \cdot 12{\cdot}9$ Å^2 beansprucht, ist die Oberfläche $7{\cdot}3 \cdot 6{\cdot}06 \cdot 12{\cdot}9 \cdot 10^{17}$ Å$^2 = 570 \cdot 10^{17}$ Å$^2 = 5700$ cm^2 gewesen. Die Salzschicht befand sich auf etwa 80 cm^2 Glasoberfläche, so dass die Salzoberfläche eine etwa 70mal grössere Oberfläche hatte als die Glasoberfläche, auf die sie niedergeschlagen war. Da bei gleicher Sublimierungsgeschwindigkeit die Salzoberfläche der Salzmenge proportional ist[3]), können wir die spezifische Oberfläche dieses vakuumsublimierten CaF_2 ebenfalls angeben, sie beträgt 240 m^2/g, ist also fast 200mal so gross wie die spezifische Oberfläche unseres an sich schon sehr feinen Pulvers.

Bei der Vakuumsublimierung bildet das Salz eine lamellenartig[4]) aufgebaute Schicht, wobei pro Milligramm CaF_2 auf 100 cm^2 Glas-

[1]) J. H. DE BOER und J. F. H. CUSTERS, Z. physikal. Ch. (B) **25**, 238. 1934. [2]) J. H. DE BOER, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 170. 1932. [3]) J. H. DE BOER, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 157. 1931. [4]) J. H. DE BOER und C. J. DIPPEL, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 198. 1933.

oberfläche im Mittel etwa 12 übereinander geschichtete Lamellen entstehen. Die mittlere Lamellendicke berechnet sich zu 0·25 bis $0·3 \cdot 10^{-6}$ cm, also 8 bis 10 Moleküle dick.

§ 9. Zusammenfassung.

1. Wassermoleküle werden ausserordentlich stark an CaF_2-Oberflächen (Pulver sowie vakuumsublimierte CaF_2-Schichten) adsorbiert. Im Hochvakuum über P_2O_5 lässt sich die erste monomolekulare Wasseradsorptionsschicht nicht entfernen.

2. Die Anzahl der adsorbierten Wassermoleküle kann durch Einwirkung von Caesium und Messung des entstandenen Wasserstoffes oder Titrierung des Caesiumoxyds bestimmt werden.

3. Beim Erhitzen reagieren die adsorbierten Wassermoleküle mit den Fluorionen, an denen sie adsorbiert sind unter Bildung von HF, wodurch die Oberfläche eine alkalische Reaktion erhält.

4. Bei vollbesetzter monomolekularer Adsorptionsschicht enthält jedes Fluorion der CaF_2-Oberfläche ein adsorbiertes Wassermolekül, so dass die Wasserbestimmung zu gleicher Zeit eine Bestimmung der Oberflächengrösse ist.

5. Bei einer vakuumsublimierten CaF_2-Oberfläche können a) bei der Wasseradsorption auf jedem Flourion ein Wassermolekül, b) bei der Wasserstoffatomenadsorption auf jedem Fluorion ein Wasserstoffatom, c) bei der Jodadsorption auf jedem zweiten Fluorion ein Jodmolekül, d) bei der Orthonitrophenoladsorption auf jedem zweiten Fluorion ein *o*-Nitrophenolmolekül in erster Schicht, e) bei der Paranitrophenoladsorption auf jedem vierten Fluorion ein *p*-Nitrophenolmolekül in erster Schicht adsorbiert werden.

An der ersten Schicht der Nitrophenolmoleküle wird noch durch VAN DER WAALSsche Adsorptionskräfte eine zweite Schicht adsorbiert.

6. Die spezifische Oberfläche des vakuumsublimierten CaF_2 beträgt ungefähr 240 m²/g; die mittlere Lamellendicke ist 0·25 bis $0·3 \cdot 10^{-6}$ cm.

Für seine Hilfe bei der Durchführung der Versuche danken wir Herrn L. A. H. WOLTERS verbindlichst.

Eindhoven, den 1. Dezember 1933.

Die Wirkungsweise von Mischkatalysatoren beim Zerfall des Stickoxyduls.

(III. Mitteilung[1]).)

Von

Georg-Maria Schwab und Hermann Schultes.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 2. 34.)

Nach einer früher angegebenen Methode wird die katalytische Wirksamkeit verschiedener Metalloxyde und ihrer Mischungen auf den Stickoxydulzerfall untersucht. Neben additiver Wirkung und den früher festgestellten Verstärkerwirkungen wird an zwei Beispielen eine neue, anomale Art der katalytischen Verstärkung unter Erhöhung der Aktivierungswärme aufgefunden.

In der Mitteilung I haben wir die Katalyse der Stickoxydulspaltung durch verschiedene Metalloxyde und ihre Mischungen nach der dynamischen Methode untersucht. Im folgenden wird über eine Fortsetzung dieser Messungen mit einigen weiteren einfachen und gemischten Katalysatoren berichtet. Die Versuche wurden schon in den Jahren 1931 und 1932 angestellt, ihre Veröffentlichung wurde jedoch hinausgeschoben, bis die aufgefundenen unerwarteten Effekte eine Bestätigung auf anderem Wege gefunden hätten. Diese ist jetzt in der nachfolgenden Mitteilung erfolgt, und daher seien die ursprünglichen Messungen hier mitgeteilt.

Die verwandten reinen Oxyde waren durchweg pulverförmige Präparate von Merck des höchsten jeweils erhältlichen Reinheitsgrades. Sie wurden in der in Mitteilung I beschriebenen Weise durch Anteigen gekörnt und bei 630° stabilisiert. Die Mischkatalysatoren wurden durch vorsichtiges Umwälzen derselben Komponentenpulver im Verhältnis gleicher Schüttvolumina gemischt und dann ebenso weiter behandelt, wie die Reinoxyde. Die in Mitteilung I ausgesprochene Vermutung, dass dadurch ungefähr ein Oberflächenverhältnis der Komponenten in den Körnern von 1 : 1 erreicht wird, konnte inzwischen für zwei Beispiele durch direkte Messung der Oberflächen durch Farbstoffadsorption in Mitteilung II bestätigt werden.

---

[1]) I. Mitteilung: G.-M. Schwab und H. Schultes, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 265. 1930. II. Mitteilung: G.-M. Schwab und H. Schultes, Z. angew. Ch. **45**, 341. 1932.

Die Versuchsanordnung ist seinerzeit genau beschrieben worden, worauf verwiesen sei. Sie bestand aus einem elektrischen Ofen, in dessen drei Bohrungen jeweils drei Katalysatoren (zwei Oxyde und deren Gemisch) gleichzeitig erhitzt und vergleichend untersucht werden konnten. Es wurde der Umsatz bei verschiedenen Temperaturen und festgehaltener Zuströmungsgeschwindigkeit des Stickoxyduls gemessen. Zur Analyse wurde das Abgas ausgefroren und nach Abpumpen der Druck des aufgetauten Kondensats gemessen.

Die Auswertung geschah ebenfalls nach der loc. cit. angegebenen Methode: Aus dem relativen Umsatz α wird eine empirische Funktion gebildet, die sich wie eine Geschwindigkeitskonstante verhält: sie schmiegt sich bei geringen Umsätzen den α-Werten an, bei höheren weicht sie von ihnen ab, dergestalt, dass sie, logarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen, eine gerade Linie ergibt. Die Funktion lautet:

$$k' = \frac{\alpha}{\sqrt[3]{1-\alpha}}.$$

Seinerzeit wurde vermutet, dass die Konstanz dieses Ausdrucks bei jeder Temperatur eine Reaktion gebrochener Ordnung nach dem Stickoxydul andeutet. In der nachfolgenden Mitteilung wird aber gezeigt werden, dass in Wahrheit wegen des Konzentrationsabfalles längs der durchströmten Katalysatorstrecke die erste Ordnung ebensogut wie schwach gehemmte Reaktionen zu einem Ausdruck k'' führen, der in der benutzten logarithmischen Auftragung von k' nur wenig abweicht. Für Vergleichszwecke ist jedoch die Auswertung der Konstanten k' hinsichtlich Aktivität (temperaturunabhängigen Faktors) und Aktivierungswärme brauchbar, wenn man sich vor Augen hält, dass die so erhaltenen Aktivierungswärmen nur „Brutto-Aktivierungswärmen" sind, deren Absolutwerte einer Korrektur (siehe nachstehende Mitteilung) bedürfen, die aber untereinander vergleichbar sind.

Auch die Fehlergrenze der Methode ist schon in Mitteilung I ausführlich diskutiert worden. Die Reproduzierbarkeit bzw. Streuung der Einzelmessungen ist aus Fig. 1 ersichtlich, so dass nur die zahlenmässigen Auswertungsergebnisse in Tabellenform angegeben seien. Tabelle 1 enthält für die gemessenen Katalysatoren die Konstanten der Formel

$$\ln k' = B - \frac{q}{RT}, \tag{1}$$

bzw.

$$k' = e^{B} \cdot e^{-\frac{q}{RT}}. \tag{2}$$

Hier bedeutet q die (scheinbare Brutto-)Aktivierungswärme, B den natürlichen Logarithmus der Aktivität, bezogen auf die vorgelegte Katalysatormenge von 2 cm³. Ganz rechts sind zur Ergänzung noch die zwei in Mitteilung I quantitativ durchgemessenen Reinoxyde angeführt.

Tabelle 1.

Katalysator	CuO	Al_2O_3	CdO	TiO_2	BeO	$CuO+$ Al_2O_3	$CuO+$ CdO	$CuO+$ TiO_2	$CuO+$ BeO	$CdO+$ BeO	ZnO	MgO
q(kcal)	23·5	25·4	27·2	46·7	59·8	29·1	29·5	26·3	35·0	32·7	40	28
B	19·9	19·4	19·0	28·8	33·1	24·5	23·4	20·7	23·7	21·0	30·3	22

Zur Veranschaulichung der Wirksamkeitsabstufung der Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen wurden in Fig. 1 die log k'

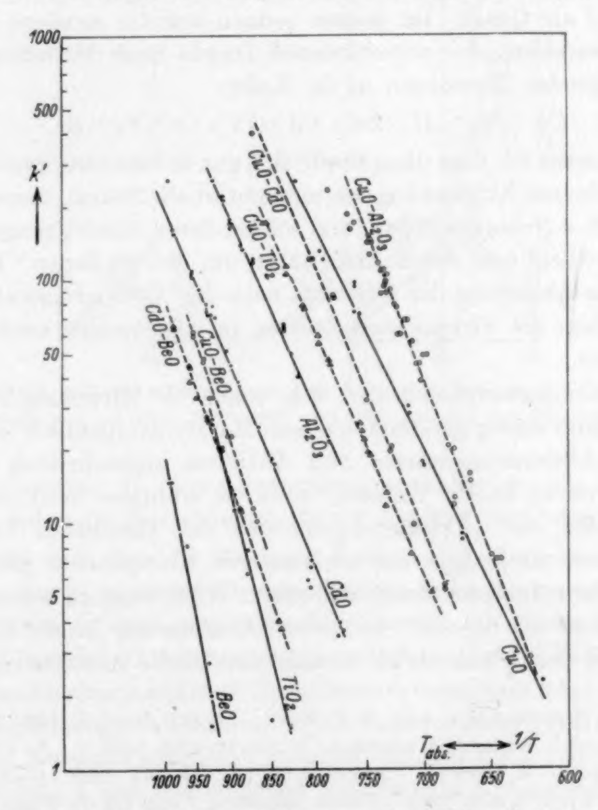


Fig. 1. Logarithmisches Temperaturdiagramm der Wirksamkeiten einfacher und gemischter Oxydkatalysatoren.

gegen $1/T$ aufgetragen. Die durchgelegten Graden entsprechen obigen Zahlen. Zugleich gibt die Figur die Einzelmessungen als Punkte an.

Besprechung der Ergebnisse.

a) Reinoxyde: Das jetzt benutzte Kupferoxyd stimmt mit dem anderen Präparat der Mitteilung I in seiner Aktivierungswärme bis auf 0·5 kcal überein, dagegen ist seine Aktivität rund zehnmal kleiner, was wohl mit zufälligen Eigenschaften der beiden benutzten Ausgangspräparate zusammenhängen wird. Berylliumoxyd erfordert eine Aktivierungswärme, die sich nicht von der des homogenen Zerfalles unterscheidet[1]). Es ist weniger wirksam als der schlechteste Katalysator der Mitteilung I, das Eisen(3)oxyd. Man darf vermuten, dass es den Zerfall überhaupt nicht mehr beschleunigt, ähnlich wie Siliciumdioxyd als Quarz. Im ganzen ordnen sich für mittlere Umsätze die Wirksamkeiten der verschiedenen Oxyde nach Mitteilung I und den vorliegenden Messungen in die Reihe:

$$Cu > Mg > Al > Zn > Cd > Ti > Cr > Fe > Be.$$

Interessant ist, dass diese Stoffe sich gut in zwei Gruppen scheiden lassen, solche mit Aktivierungswärmen unterhalb 30 kcal, deren Aktivitäten um $B = 20$ herum liegen, und solche, deren Aktivierungswärmen oberhalb 40 kcal und deren Aktivitäten um $B = 30$ liegen. Diese oft beobachtete Abstufung der Aktivität nach der Aktivierungswärme bedeutet[2]), dass die wirksamsten Zentren im allgemeinen auch die seltensten sind.

b) Mischkatalysatoren: Wie schon in Mitteilung I hervorgehoben, kann streng genommen einem Katalysatorgemisch nicht eine definierte Aktivierungswärme und Aktivität zugeschrieben werden, wie einem reinen Stoff. Vielmehr muss bei additiver Wirkung beider Komponenten die „Aktivierungswärme" des Gemisches bei tiefen Temperaturen derjenigen der wirksameren Komponente gleich sein, um bei hohen Temperaturen sich einem Mittelwert zwischen beiden Komponenten zu nähern. In erster Annäherung lassen sich aber Gemische so behandeln, als ob sie eine einheitliche Aktivierungswärme

[1]) C. N. Hinshelwood und R. E. Burk, Pr. Roy. Soc. A **106**, 284. 1924. M. Volmer und Nagasako, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 414. 1930. [2]) Vgl. hierzu: E. Cremer und G.-M. Schwab, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 243. 1929. G.-M. Schwab, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 406. 1929. Ferner Mitteilung I und für die Theorie der Erscheinung G.-M. Schwab, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, S. 196ff. Berlin 1931.

hätten, die dann bei additiver Wirkung zwischen den Werten der Komponenten, und zwar näher an dem der wirksameren, liegt. So sind die oben angeführten Werte der Tabelle 1 zu verstehen. Um die Additivität der Wirkung oder die Abweichungen davon zu prüfen, wurde wieder, wie in Mitteilung I, für jeden Mischkatalysator und seine Komponenten bei drei Temperaturen (bei Kupferoxyd—Aluminiumoxyd bei vier Temperaturen) die Wirksamkeit k' aus Gleichung (1) berechnet, auf diejenige des jeweils wirksameren Bestandteiles als Einheit bezogen und gegen die Zusammensetzung (Oberflächenbruch) aufgetragen. So ist

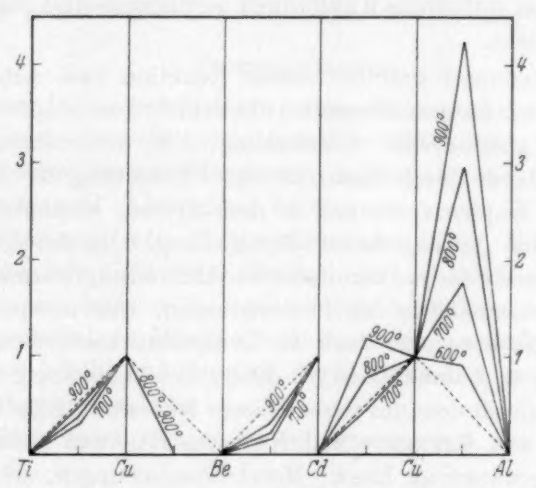


Fig. 2. Abhängigkeit der relativen, auf *CuO* bzw. *CdO* bezogenen Wirksamkeiten in binären Systemen bei 600°, 700°, 800° und 900° abs. von der Zusammensetzung.

Fig. 2 entstanden. In dieser Darstellung enthalten jeweils die punktierten Geraden die Erwartungswerte für den Fall der Additivität.

Es zeigt sich, dass die Mischung Kupferoxyd—Titandioxyd ziemlich genau die Summe der Einzelwirkungen ihrer Komponenten ausübt, was auch in dem gegenüber Kupferoxyd (23·5 kcal) ein wenig erhöhten Wert der Aktivierungswärme (26·3 kcal; siehe Tabelle 1 und Fig. 1) zum Ausdruck kommt. Berylliumoxyd dagegen setzt die Wirksamkeit beigemengtem Cadmiumoxyds und besonders stark die beigemengten Kupferoxyds herab, ähnlich wie dies auch Chrom(3)oxyd tut (Mitteilung I und nachfolgende Mitteilung). Vermutlich entsteht ein Beryllat, das wegen seiner grossen Aktivierungswärme (siehe Tabelle 1) ein schlechter Katalysator ist.

Am auffallendsten ist aber das Verhalten der Gemische Kupferoxyd—Cadmiumoxyd und besonders Kupferoxyd—Aluminiumoxyd. Diese Gemische haben Aktivierungswärmen, die höher sind, als die beider Bestandteile, auch des schlechter wirkenden. (Für Kupferoxyd—Aluminiumoxyd ist dieser Befund vollkommen sicher, was auch die nachfolgende Mitteilung bestätigt, während der kleinere Effekt für Kupferoxyd—Cadmiumoxyd wegen der geringeren Zahl der Einzelwerte weniger sicher ist.) Trotz dieser erhöhten Aktivierungswärme ist aber in diesen Fällen der Mischkatalysator wirksamer als das in ihm enthaltene Kupferoxyd, er überschreitet die Additivität, er ist verstärkt.

In Mitteilung I sind für unsere Reaktion zwei Arten von Verstärkereffekten festgestellt worden: In dem System Kupferoxyd—Zinkoxyd eine „strukturelle" Verstärkung, d. h. Sinterungsverhinderung des Kupferoxyds durch Zinkoxyd unter Erhaltung der Aktivierungswärme des Kupferoxyds, und in dem System Kupferoxyd—Magnesiumoxyd eine „synergetische" Verstärkung, d. h. das Auftreten neuartiger aktiver Zentren verminderter Aktivierungswärme und darum höherer Wirksamkeit in den Phasengrenzen. Dem entspricht auch die Aktivierungswärme oder doch der Temperaturkoeffizient der Ammoniakbildung an Aluminiumoxyd—Eisen, der unabhängig von dem Zuschlag und gleich dem des reinen Eisens ist (strukturelle Verstärkung; Messungen von MITTASCH und KEUNECKE)[1]), und andererseits ihre Aktivierungswärme an Eisen—Molybdänmischungen, die an den verstärkten eutektischen Mischungen kleiner ist als an den homogenen Phasen *Fe*, *FeMo* und *Mo* (synergetische Verstärkung, Messungen von MITTASCH und KEUNECKE)[2]).

Hier tritt uns nun offenbar ein ganz neuer und anomaler Typ der Verstärkung entgegen, nämlich eine Erhöhung der Wirksamkeit trotz erhöhter Aktivierungswärme, sofort kenntlich daran, dass das Verstärkungsverhältnis mit steigender Temperatur zunimmt, ganz im Gegensatz etwa zu Kupferoxyd—Magnesiumoxyd. Dass der Mischkatalysator, obgleich an ihm die Molekeln höhere Energien benötigen, um zu reagieren, doch stärker katalytisch wirksam ist, kann nur so verstanden werden, dass sein temperaturunabhängiger Faktor gegenüber den Komponenten stark erhöht ist. Tatsächlich beträgt auch

---

[1]) A. MITTASCH u. E. KEUNECKE, Z. Elektrochem. 38, 666. 1932. [2]) A. MITTASCH und E. KEUNECKE, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 574. 1931.

nach Tabelle 1 bei den beiden anomalen Mischungen B, sein Logarithmus, etwa 24 gegenüber $B \approx 19$ bei den Komponenten. Das bedeutet eine Zunahme der Aktivität um 5 e-Potenzen oder rund 2 Zehnerpotenzen. Das kann entweder darauf beruhen, dass eine neue Phase (Spinell) von sehr grosser Oberfläche entstanden ist, oder dass an der Oberfläche der neuen Phase die Adsorptionsdichte (Adsorptionskapazität; Phasenvolumen des Adsorbats) bzw. die a priori-Wahrscheinlichkeit der Abreaktion besonders erhöht ist. Diese Alternative wird in der nachfolgenden Mitteilung untersucht; hier sei nur das Vorhandensein dieser neuen Art von katalytischer Verstärkung festgestellt.

Zusammenfassung.

In einer früher beschriebenen Apparatur wird nach der dynamischen Methode der Stickoxydulzerfall an CuO, Al_2O_3, CdO, BeO und TiO_2 und deren binären Mischungen untersucht und Brutto-Aktivierungswärmen und -Aktivitäten bestimmt.

Die Mischung $CuO-TiO_2$ verhält sich additiv, BeO schwächt die Wirksamkeit von CdO etwas, die von CuO erheblich ab. $CuO-CdO$ und besonders $CuO-Al_2O_3$ stellen einen besonderen und neuartigen Typ von verstärkten Mischkatalysatoren dar, an denen die Aktivierungswärme erhöht und dennoch die Wirksamkeit grösser ist als die Additivität erwarten liesse.

Die Aktivitäten steigen im allgemeinen mit den Aktivierungswärmen an.

Herr Geheimrat H. Wieland als Direktor des Laboratoriums, die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G. in Höllriegelskreuth bei München, die I.-G. Farbenindustrie, Werk Höchst, die Münchener Universitätsgesellschaft und die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben die Durchführung dieser Arbeit durch freundliche Zuwendung von Mitteln, Materialien und Apparaten ermöglicht und unterstützt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, allen Genannten hierfür an dieser Stelle herzlichst zu danken.

München, Chem. Labor. der Bayerischen Akademie der Wissenschaften,

Mainz-Mombach, Wissensch. Labor. d. Hiag-Verein Holzverkohlungsindustrie,
November 1933.

Die Wirkungsweise von Mischkatalysatoren beim Zerfall des Stickoxyduls.

(IV. Mitteilung[1]).)

Von

Georg-Maria Schwab und Rudolf Staeger.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 2. 34.)

Ein in der vorhergehenden Mitteilung aufgefundener anomaler Verstärkereffekt (erhöhte Wirksamkeit trotz erhöhter Aktivierungswärme) wird nach einer anderen Messmethode bestätigt und reaktionskinetisch analysiert. Von den zwei Deutungsmöglichkeiten — erhöhte Oberfläche bzw. erhöhte Reaktivität einerseits und erhöhte Adsorptionskapazität andererseits — spricht die Kinetik für die zweite.

Einleitung.

Während im allgemeinen bei struktureller Verstärkung in Mischkatalysatoren die Aktivierungswärme des eigentlichen Katalysator-Grundmaterials durch den Zuschlag nicht verändert wird[2]), bei synergetischer Verstärkung aber die Aktivierungswärme bei einer gewissen Zusammensetzung des Kontaktes durch ein Minimum läuft[3]), wurde in vorstehender Mitteilung (III) ein ganz auffallend abweichender Typ der Verstärkung aufgefunden. Bei den Mischungen Kupferoxyd—Cadmiumoxyd und besonders Kupferoxyd—Aluminiumoxyd ist die Wirksamkeit bedeutend grösser, als additiv zu erwarten wäre, die Aktivierungswärme aber gegenüber der an den Komponenten beobachteten erhöht.

Da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gegeben ist durch

$$k = a \cdot e^{-\frac{q}{RT}},$$

---

[1]) I. Mitteilung: G.-M. Schwab und H. Schultes, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 265. 1930. II. Mitteilung: G.-M. Schwab und H. Schultes, Angew. Ch. **45**, 341. 1932. III. Mitteilung: G.-M. Schwab und H. Schultes, vorstehende Abhandlung. Siehe ferner: G.-M. Schwab, R. Staeger und H. H. v. Baumbach, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 65. 1933. Im folgenden zitiert als „Mitteilung A". [2]) Siehe Mitteilung I, ferner z. B. A. Mittasch und E. Keunecke, Z. Elektrochem. **38**, 606. 1932, sowie G.-M. Schwab, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, S. 207ff. Berlin 1931. [3]) Siehe Mitteilung I, ferner z. B. A. Mittasch und E. Keunecke, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 574. 1931, sowie G.-M. Schwab, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, S. 210ff. Berlin 1931.

bedeutet eine Vergrösserung von k und gleichzeitige Vergrösserung des absoluten Wertes von q eine grössenordnungsmässige Erhöhung der „Aktivität“ a. Diese Erhöhung von a geht weit über die Zunahme hinaus, die a immer bei Erhöhung von q in vergleichbaren Fällen erfährt[1]), und die wohl eine Verringerung des verzögernden Einflusses hoher q-Werte bewirkt, aber niemals eine Überkompensation, wie hier. In a geht ein die wahre Gesamtoberfläche der aktiven Bezirke, der temperaturunabhängige Faktor des MAXWELLschen Verteilungsgesetzes für die Freiheitsgrade des Adsorbats sowie die Wahrscheinlichkeit des Überschreitens der Energieschwelle (Verteilungsfaktor und Wahrscheinlichkeit seien zusammen als „Reaktivität“ diskutiert) und drittens bei Reaktionen erster Ordnung der Adsorptionskoeffizient des Substrates. Einer dieser Faktoren muss also im Mischkontakt eine starke Erhöhung erfahren haben. Um die Verhältnisse näher zu untersuchen, erschien es vor allem nötig, die Verstärkung nicht auf Grund der rohen überschlagsmässigen Kinetik der Mitteilungen I und III zu behandeln, sondern auf Grund exakter statischer Beobachtungen des Reaktionsmechanismus, wie sie nach der Methode der Mitteilung A möglich sind. Auf diese Weise gelang es uns, die auffallenden anomalen Verstärkereffekte nicht nur zu bestätigen, sondern auch einigermassen zu verstehen. Zugleich wurde die in Mitteilung I aufgefundene vergiftende Wirkung von Chrom(3)oxyd bestätigt.

Versuchsanordnung und Versuchstechnik.

Die angewandte Methode ist von uns gemeinsam mit H. H. VON BAUMBACH (Mitteilung A) genau beschrieben und diskutiert worden. Ihr Prinzip ist kurz gesagt das Folgende: In einer Kreisleitung, in der durch den Temperaturunterschied zwischen heissem vertikalem Ofen und eisgekühlter Umleitung rasche Strömung herrscht, liegen einige Milligramm des Katalysators in nächster Nachbarschaft eines Thermoelementes im Ofen. Durch die rasche Strömung werden Diffusionsverzögerungen ausgeschaltet, und die Umsetzung kann daher in einem geeigneten Bereich störungsfrei manometrisch verfolgt werden. Die Fehlergrenze bei derselben Kontaktfüllung beträgt für Reaktionen erster Ordnung ungefähr ±1 kcal in der scheinbaren Aktivierungswärme. Bei verwickelteren Reaktionsgleichungen ist die Genauigkeit naturgemäss etwas geringer.

[1]) Literatur hierzu vgl. in vorstehender Mitt. III, sowie noch besonders: J. ECKELL, Z. Elektrochem. **39**, 859. 1933.

Versuchsergebnisse.

Zunächst sollen die Ergebnisse der kinetischen Messungen für die einzelnen untersuchten Katalysatoren getrennt wiedergegeben werden.

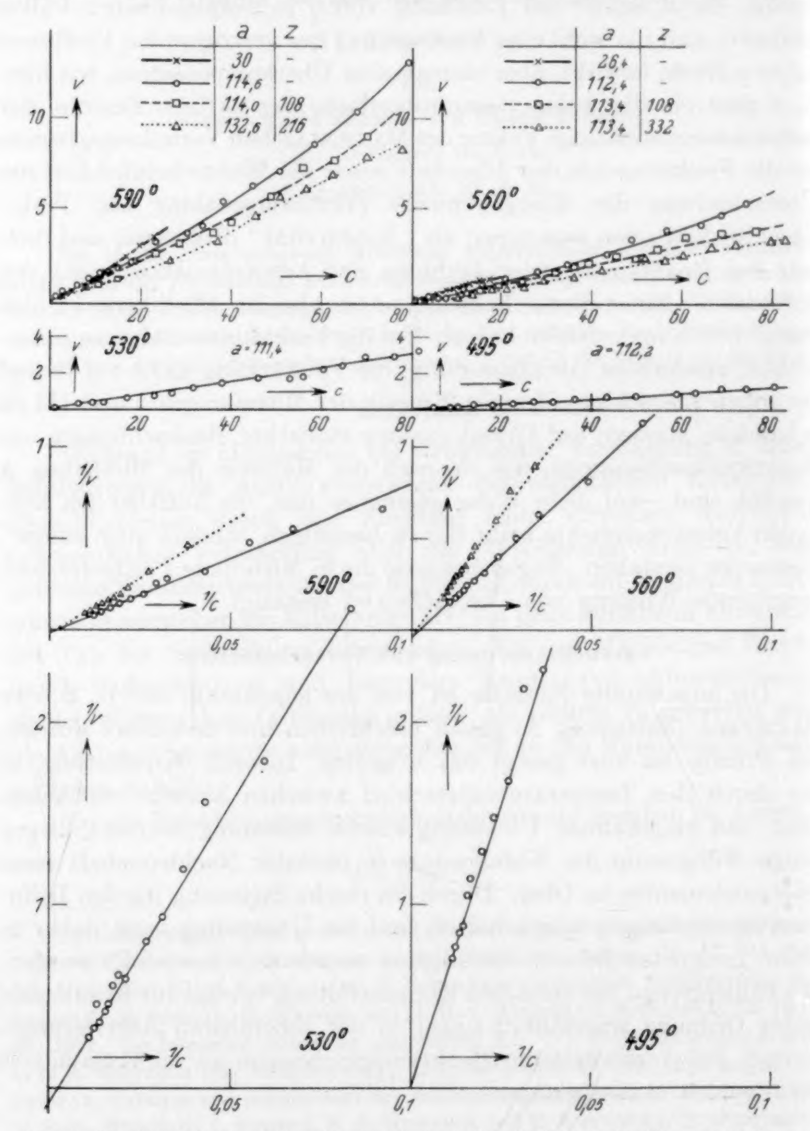


Fig. 1. Direkte (oben) und reziproke (unten) Geschwindigkeits-Konzentrations-Kurven für Kupferoxyd.

1. Kupferoxyd.

Kupferoxyd p.a. Merck wurde mit Wasser angeteigt, mit Porzellangeräten gekörnt und in der Apparatur selbst etwa 10 Stunden bei 610° stabilisiert. Mit 27 mg dieses Präparates wurde zwischen 490° und 590° C gemessen.

In den vier oberen Diagrammen der Fig. 1 sind einige der erhaltenen Versuchskurven dargestellt. Abszisse ist der Partialdruck c des Stickoxyduls in Millimeter *Hg* (in der in Mitteilung A angegebenen Weise berechnet), Ordinate ist die zugehörige Reaktionsgeschwindigkeit v in Millimeter N_2O/min, als Differenzenquotient jeweils aus der vorhergehenden und der nachfolgenden Ablesung berechnet. Der

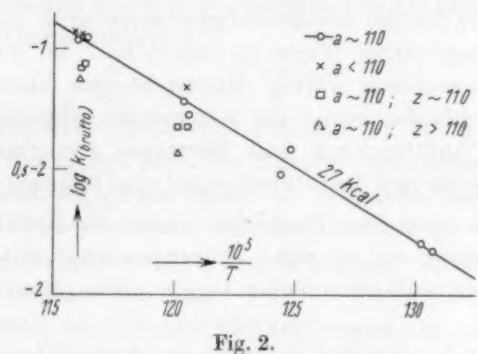


Fig. 2.
Temperaturabhängigkeit der Brutto-Geschwindigkeitskonstanten für Kupferoxyd.

Temperatureinfluss ist deutlich. Man sieht aber auch, dass, besonders bei hohen Temperaturen, diese Geschwindigkeitskurven keine geraden Linien sind, die Reaktion also nicht nach erster Ordnung verläuft.

Bevor dieses Verhalten kinetisch analysiert wird, soll zunächst zum Vergleich mit der vorstehenden Mitteilung III eine Brutto-Auswertung der Aktivierungswärme vorgenommen werden. Dazu hilft uns die Tatsache, dass trotz der Krümmung der Kurven jedem Versuch eine bestimmte Konstante zugeordnet werden kann, indem man ihn reziprok aufträgt. Wie Fig. 1 im unteren Teil zeigt, ist nämlich bei allen Temperaturen $1/v$ eine lineare Funktion von $1/c$. Der reziproke Wert des Neigungstangens dieser Geraden diene uns vorläufig als vom fortschreitenden Umsatz unabhängiges Mass der Geschwindigkeit und heisse „Brutto-Geschwindigkeitskonstante" oder k_{brutto}. In Fig. 2 sind dann die Logarithmen dieser Werte gegen $1/T$ graphisch aufgetragen worden, und zwar sind die Punkte nach An-

fangsdruck und Anfangszusammensetzung des Gases verschieden markiert worden, weil, wie Fig. 1 zeigt und wie wir noch besprechen werden, die Geschwindigkeit von diesen Bedingungen abhängig ist. Zur Bestimmung der „Brutto-Aktivierungswärme" können wir deshalb nur Versuche gleicher Anfangsbedingungen benutzen. Wir wählen die am häufigsten vorhandenen Punkte mit rund 110 mm N_2O. Sie liegen, wie Fig. 2 zeigt, gut auf einer ARRHENIUS-Geraden und ergeben eine Brutto-Aktivierungswärme von

$$q_{\text{brutto}} = 27 \text{ kcal.}$$

Man sieht aber auch, dass dieser Wert charakteristisch für den gewählten Anfangsdruck ist. Er bedarf daher noch einer kinetischen Korrektur, die für die Geschwindigkeitskonstante und die (scheinbare) Aktivierungswärme Werte zu liefern hat, die unabhängig von der Gaszusammensetzung wären. Hierzu ist eine kinetische Analyse des Reaktionsverlaufes nötig, die wenigstens näherungsweise durch Variation von Anfangsdruck und Zusatzgas ermöglicht wird. Die Hauptmerkmale für den Reaktionsverlauf sind folgende (siehe Fig. 1):

1. Im Laufe eines Einzelversuches nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer ab, als einer Proportionalität mit dem Partialdruck des Stickoxyduls entsprechen würde. (Die „Reaktionsordnung" ist also >1.)

2. Wie nach 1. erwartet wurde, setzt Zusatz der Reaktionsprodukte (Restgas vorhergehender Versuche) die Reaktionsgeschwindigkeit herab.

3. Entsprechend verlaufen bei gleichem Partialdruck des Stickoxyduls Versuche mit geringem Anfangsdruck rascher, als solche mit höherem Anfangsdruck.

Diese Erscheinungen sind unverkennbare Anzeichen für eine Hemmung der Reaktion durch die Reaktionsprodukte. Nach den früheren Versuchen (Cadmiumoxyd in Mitteilung A) ist es wahrscheinlich, dass der Sauerstoff die Hemmung ausübt. Diese Hemmung am Kupferoxyd ist, wie schon in Mitteilung A vorläufig erwähnt, ein weiterer Fall für die dort aufgefundene Regelmässigkeit, wonach die Oxyde nichtedelgasschaliger Metallionen Stickoxydul unter Adsorptionshemmung, die Oxyde edelgasschaliger Ionen nach erster Ordnung zersetzen. Nach unseren neuesten Versuchen ist dementsprechend auch an Nickel(2)oxyd eine Produkthemmung deutlich bemerkbar.

Die LANGMUIR-HINSHELWOODsche Theorie[1]) führt unter der Annahme, dass die Reaktion sich an der nicht von Sauerstoff bedeckten Teilfläche der aktiven Bezirke vollzieht, zu der Gleichung:

$$v = -\frac{dc}{dt} = \frac{kc}{1 + b(a - c) + bz}. \qquad (1)$$

a bedeutet den Anfangsdruck des Stickoxyduls in Millimeter *Hg*,

c den jeweiligen Partialdruck des Stickoxyduls,

z den Partialdruck des (in den „Zusatzversuchen") von Anfang an anwesenden Sauerstoffs, gemessen in Millimeter *Hg* desjenigen Stickoxyduls, aus dem er in vorhergehenden Versuchen entstanden ist.

k und *b* sind die zu ermittelnden Konstanten.

Zur Auswertung wurde in den unteren vier Diagrammen der Fig. 1 die reziproke Geschwindigkeit

$$-\frac{dt}{dc} = \frac{1}{v} = \frac{1 + b(a + z)}{k} \cdot \frac{1}{c} - \frac{b}{k} \qquad (2)$$

gegen den reziproken Stickoxydul-Partialdruck $1/c$ aufgetragen. Wie bereits erwähnt, ergeben sich, der Theorie entsprechend, ohne systematische Abweichung gerade Linien — „reziproke Gerade" — mit für jede Temperatur gemeinsamem Schnittpunkt auf der Ordinatenachse, deren Neigungstangens durch Vermehrung des Anfangsdruckes oder des Sauerstoffzusatzes zunimmt.

Fig. 1 enthält der Übersichtlichkeit wegen nur ausgewählte Versuche. Das gesamte Material für diesen Katalysator ist dagegen in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die ersten vier Spalten enthalten die Versuchsdaten, die nächste den beobachteten Neigungstangens der reziproken Geraden, der gleich $1/k_{\text{brutto}}$ ist (siehe oben). Zur Ermittelung der wahren Geschwindigkeitskonstanten wurden für die beiden Reihen bei den höheren Temperaturen gemäss

$$\frac{1}{k_{\text{brutto}}} = \frac{1}{k} + \frac{b}{k}(a + z)$$

in Fig. 3 die $1/k_{\text{brutto}}$ gegen $a + z$ graphisch aufgetragen. Es ergeben sich innerhalb der unsystematischen Versuchsfehler gerade Linien, aus denen die in der Tabelle angegebenen *k* und *b* entnommen worden sind. Der lineare Charakter der Funktion und die annähernde Wiedergabe der Druckeinflüsse durch sie (siehe auch Tabelle 1 rechts) zeigen, dass die eingesetzte Kinetik zutreffend ist.

---

[1]) Siehe z. B. C. N. HINSHELWOOD, Kinetics of chemical change in gaseous systems, Oxford 1933, oder G.-M. SCHWAB, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, S. 154ff. Berlin 1931.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Temp. °C [1])	a	z	$\frac{1+b(a+z)}{k}$ beob.	k	b	$\frac{1+b(a+z)}{k}$ ber.	$\varDelta$ %	Bemerk.
3	586	114·6	0	8·1			8·4	+ 4	
4	587	114·0	108	10·0			9·8	− 2	
5	588	132·6	216	12·0			11·2	− 7	
6	587	118·6	340	11·6	0·141	0·00165	12·5	+ 8	
8	589	114·4	0	8·4			8·5	+ 1	
9	588	47·4	0	7·9			7·7	− 1	
11	590	30·0	0	7·4			7·5	+ 1	
21	586	112·0	0	10·6			(8·5)		Katalysator gesintert
22	586	106·6	0	10·6			(8·4)		
23	591	114·4	0	9·8			(8·5)		
13	556	112·4	0	18·7			16·0	− 14	
14	557	113·4	108	21·1			19·5	− 7	
15	559	118·4	229	21·1	0·08	0·0025	23·5	+ 11	
16	559	128·4	332	27·0			27·0	0	
17	558	114·0	0	16·6			16·0	− 4	
18	557	26·4	0	14·5			13·2	− 9	
12	529	113·8	0	26·4					
20	531	111·4	0	32·9					
19	495	112·2	0	62·2					
24	492	111·4	0	67·0					

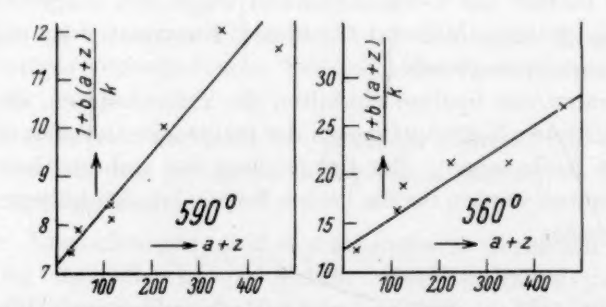


Fig. 3. Abhängigkeit der reziproken Brutto-Geschwindigkeitskonstanten von den Anfangsdrucken für Kupferoxyd.

---

[1]) Die geringe Variation der Temperatur in jeder Versuchsgruppe ist so erfolgt, dass die Temperaturabweichungen den zu erwartenden Effekt der veränderten Anfangsbedingungen (Hemmung bei Drucksteigerung, Beschleunigung bei Druckverminderung) nur kompensieren, aber nicht vortäuschen können. Dadurch sind die Effekte der Richtung nach ganz sicher gestellt, aber auch die Schwankungen der Zahlenwerte erklärlich. Dies gilt auch für Tabelle 3.

Allerdings spricht dies mehr für die Richtigkeit der k-Werte, als für die der b-Werte, denn da die Hemmung nicht sehr erheblich ist und b aus den Unterschieden verschieden stark gehemmter Versuche berechnet wird und auch in der Rückprüfung nur als Korrektur auftritt, kann b seinerseits mit erheblichen Fehlern behaftet sein.

Die beiden so korrigierten k-Werte für die höheren Temperaturen (die Korrektur gegenüber k_{brutto} beträgt beiläufig 25 %) ergäben unter sich eine korrigierte scheinbare Aktivierungswärme von $q_s = 28$ kcal, also keinen bedeutenden Unterschied gegenüber der Brutto-Aktivierungswärme. Wenn man trotz der Unsicherheit der b versucht, durch Extrapolation der Temperaturabhängigkeit von b auch die Konstanten der beiden tieferen Temperaturen (wo keine Hemmungsversuche vorliegen) zu korrigieren und zur Festlegung von q_s mit heranzuziehen, so kann man nur eingrenzende Aussagen machen. Zunächst ist sicher, dass eine solche Korrektur q_s nur erniedrigen kann, da die Hemmung nach tieferen Temperaturen hin wegen der Zunahme der Sauerstoffadsorption nur wachsen kann. Aus den beiden ermittelten b ergäbe sich $\lambda_{O_2} = 21$ kcal. Mit einer so grossen Adsorptionswärme korrigiert würden aber die beiden Punkte für 494° und 530° nicht mehr auf einer geraden Linie mit denen für 558° und 588° liegen, so dass λ_{O_2} mit Sicherheit kleiner ist. Einen obersten Grenzwert für q_s (und auf diesen kommt es für unsere späteren Betrachtungen an) erhält man für $\lambda_{O_2} = 0$, denn negativ kann λ_{O_2} natürlich nicht sein. Mit einem für alle Temperaturen mittleren b von 0·002 korrigiert, würde man so unter guter Gültigkeit der ARRHENIUSschen Geraden $q_s = 28·3$ kcal als obere Grenze erhalten. Es ist ersichtlich, dass die kinetische Korrektur die Brutto-Aktivierungswärme nicht wesentlich verändert hat, so dass wir für unser Präparat mit

$$q_s = 26 \div 29 \text{ kcal}$$

rechnen dürfen.

Diese Schlussfolgerung erfährt übrigens ihre Bestätigung durch einige ältere, unabhängig ausgeführte Versuche mit einem älteren Kupferoxydpräparat, demjenigen, das 1929 für Mitteilung I zur Herstellung des gleich zu besprechenden Mischkontaktes gedient hatte. Für dieses Präparat liegen auch Hemmungsversuche (Variation des Anfangsdruckes) bei tiefen Temperaturen vor, die zeigen, dass λ_{O_2} tatsächlich, wie angenommen, sehr klein ist. Die Ergebnisse seien in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Temp. °C.	k	b
23—27	607	0·34	0·0014
7—10	597	0·44	0·0028
11—13	539	0·14	0·0020
14—17	496	0·05	0·0016

Hier bleibt tatsächlich die Temperaturabhängigkeit von b innerhalb der Messfehler. Von Versuch 7 bis 17 liegen die zu gleichen Anfangsdrucken gehörigen Versuchspunkte gut auf einer ARRHENIUSschen Geraden und ergäben $q_{\text{brutto}} = 29$ kcal. Die mit den angegebenen b-Werten korrigierten k aus Tabelle 2 liegen auf einer dazu parallelen Geraden mit $q_s = 29$ kcal. Die Versuche sind in der Reihenfolge der Nummerierung ausgeführt worden. Versuch 23 bis 27 zeigen nun, dass gegenüber Versuch 7 bis 10 während der Zeit der Messungen die Zahl der aktiven Zentren an vorliegendem Präparat sich verringert hat. Die erhaltene Aktivierungswärme ist daher mit Sicherheit zu hoch, und die Messungen können nur dazu dienen, die Kleinheit der Temperaturabhängigkeit von b zu erweisen und damit auch die aus den Messungen der Tabelle 1 entnommene Aktivierungswärme weiterhin zu stützen.

Ein Umstand scheint uns für die Natur des chemischen Vorganges am Kupferoxyd noch besonders kennzeichnend zu sein:

Aus Gleichung (2) geht hervor, dass eine unabhängige zweite Beziehung zwischen k und b aus den Ordinatenabschnitten der reziproken Geraden in Fig. 1 unterer Teil zu entnehmen sein sollte. Dieser Ordinatenabschnitt ist ein Mass der Abweichung eines Einzelversuches von der ersten Ordnung, also ein Mass der Krümmung der direkten Geschwindigkeits-Partialdruckkurve in Fig. 1 oberer Teil. Als solches ist er wegen der Temperaturschwankungen im System nicht sehr genau zu ermitteln. Bei den Versuchen bei 590° und 560° ist der Ordinatenabschnitt nicht grösser als seine eigene Fehlergrenze. Bei tieferen Temperaturen (530° und 495°) weicht er aber deutlich von dem nach (1) und (2) zu erwartenden Verhalten ab. Mit sinkender Temperatur muss ja k als Geschwindigkeitskonstante fallen und b als Adsorptionskoeffizient konstant bleiben oder allenfalls schwach steigen, b/k also stark zunehmen. Die folgende Zusammenstellung der Gesamtmittel zeigt aber, dass das keineswegs der Fall ist,

Temperatur °C	588	558	530	494
b/k aus Tab. 1, bzw. daraus extrapoliert	0·01	0·03	0·09	0·3
Mittlerer Ordinatenabschnitt	0·03 ± 0·03	0·05 ± 0·03	0·07 ± 0·03	**0·00 ± 0·03**

vielmehr bei der tiefsten Temperatur der Ordinatenabschnitt ganz ausserhalb der Fehlergrenzen kleiner ist, als zu erwarten. Anschaulich bedeutet das, wie in Fig. 1 oben deutlich ersichtlich ist, dass die Kurven der Geschwindigkeit, aufgetragen gegen den Partialdruck des Stickoxyduls, bei den Versuchen bei der tiefsten Temperatur, anstatt wegen steigender Hemmung krümmer zu werden, sich wieder geraden Linien nähern.

Eine solche scheinbare Wiederabnahme der Hemmung kann erklärt werden dadurch, dass nicht nur Sauerstoff, sondern auch Stickoxydul selbst einen merklichen Teil der Oberfläche bedeckt hält, der bei hoher Temperatur gegenüber der Sauerstoffadsorption verschwindet, bei 494° aber ihr gleich wird. Diese Vorstellung führt, analog wie oben durchgeführt, zu der Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = v = \frac{kc}{1 + b(a - c + z) + \beta c} \qquad (3)$$

oder reziprok:

$$\frac{1}{v} = -\frac{dt}{dc} = \frac{1 + b(a + z)}{k} \cdot \frac{1}{c} - \frac{b - \beta}{k}. \qquad (4)$$

Man sieht, dass die Hinzunahme der Stickoxydulhemmung mit dem Adsorptionskoeffizienten β an dem Neigungstangens der reziproken Geraden gar nichts ändert, die kinetische Korrektur aus diesem in Tabelle 1 und Fig. 3 also unberührt bleibt, dass aber der Ordinatenabschnitt eine neue Bedeutung erhält, nämlich die einer Differenz. Wenn nun bei hoher Temperatur $b \gg \beta$ und bei 495° $b \approx \beta$ ist, so lassen sich alle Versuche darstellen. Es wäre natürlich nicht sinnvoll, Zahlenwerte für β oder gar für dessen Temperaturabhängigkeit angeben zu wollen, denn β stellt ja die Korrektur einer Korrektur dar. Es kann nur gesagt werden, dass bei 600° β höchstens $^1/_3$ von b ausmachen kann, dass es bei 495° etwa gleich b wird und dass infolgedessen nach seinem möglichen Temperaturkoeffizienten die Adsorptionswärme des Stickoxyduls grösser als die des Sauerstoffs ist. Wir werden von diesem Schluss noch Gebrauch zu machen haben.

2. Kupferoxyd–Aluminiumoxyd.

Es wurde das in Mitteilung III benutzte Gemisch von Kupferoxyd und Aluminiumoxyd verwandt, das, wie in Mitteilung I be-

schrieben, durch schonendes mechanisches Mischen gleicher Schüttvolumina der beiden Pulver erhalten, dann gekörnt und bei 630° stabilisiert worden war. Das Molverhältnis $CuO : {}^1/_2\, Al_2O_3$ war ungefähr 2. Es wurden 23 mg verwandt.

Fig. 4 gibt als Analogon zu Fig. 1 einige Geschwindigkeitskurven bei drei Temperaturen für zusatzfreie Versuche und für solche mit

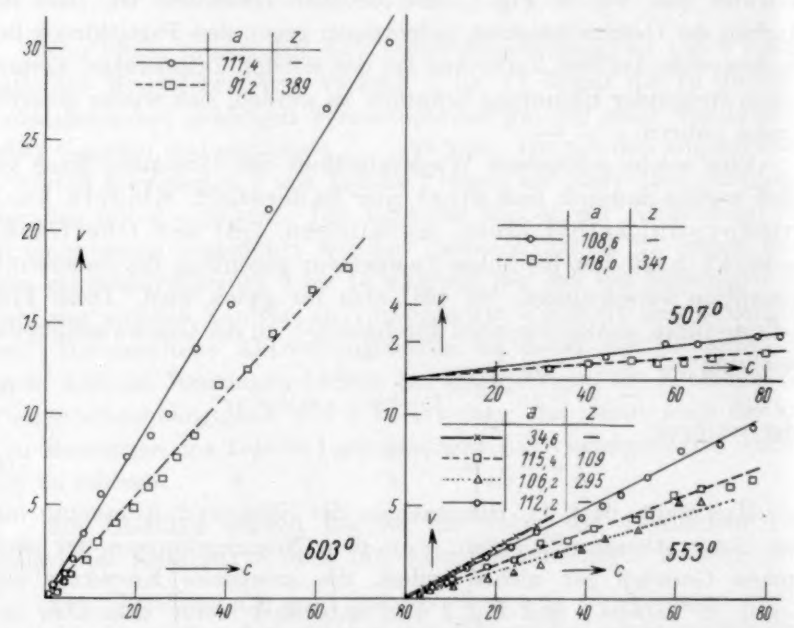


Fig. 4. Direkte Geschwindigkeits-Konzentrations-Kurven für Kupferoxyd/Aluminiumoxyd.

anfänglichem Sauerstoffzusatz wieder. Man sieht, dass bei diesem Kontakt die Geschwindigkeits-Konzentrationskurven gerade Linien sind, die Reaktion also in jedem einzelnen Versuch nach erster Ordnung verläuft. Daher kann der Neigungstangens dieser Geraden direkt als Brutto-Geschwindigkeitskonstante der Brutto-Auswertung (siehe Kupferoxyd) zugrunde gelegt werden. In Fig. 5 sind alle Messpunkte eingezeichnet und die 110 mm Anfangsdruck entsprechenden durch eine gemeinsame ARRHENIUSsche Gerade verbunden, die eine Aktivierungswärme von

$$q_{\text{brutto}} = 37{\cdot}5 \text{ kcal}$$

ergibt (Fig. 5, untere Gerade). Ein Vergleich der Fig. 5 mit Fig. 2 ergibt, dass der Absolutwert der Geschwindigkeit im Messbereich am Mischkontakt eine halbe Zehnerpotenz höher liegt als an der fast gleichen Menge Kupferoxyd.

Kinetische Korrektur: Die mit diesem Präparat gemessene Reaktion verläuft nach *erster Ordnung*, was den Einzelversuch betrifft, d. h. die Geschwindigkeit ist proportional dem jeweiligen Partialdruck des Stickoxyduls. Hiernach wäre zu erwarten, dass Veränderungen des Anfangsdruckes oder Zusätze von Reaktionsprodukten

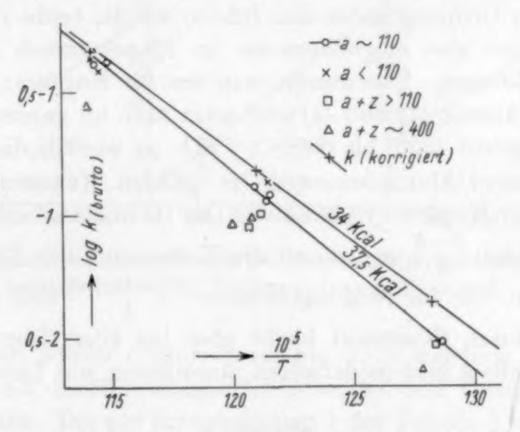


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der Brutto- (unten) und korrigierten (oben) Geschwindigkeitskonstanten für Kupferoxyd/Aluminiumoxyd (neuere Füllung).

keinen Einfluss auf die zu einem bestimmten Partialdruck gehörige Zerfallsgeschwindigkeit haben. Auffallenderweise verlaufen aber, wie bei Kupferoxyd, auch hier (siehe Fig. 4) Versuche mit verringertem Anfangsdruck *rascher* und noch deutlicher Versuche mit Zusatz von Reaktionsprodukten etwa ebenso stark *gehemmt*, einzeln aber wiederum nach erster Ordnung.

Da diese merkwürdige Kombination einer Abreaktion des Einzelansatzes nach erster Ordnung mit einer so deutlichen Produkthemmung zunächst unwahrscheinlich erschien, haben wir geprüft, ob die „Hemmung" nicht durch thermische Störungen infolge des hohen Gesamtdruckes der Zusatzgase hervorgebracht worden ist. Hierzu wurden Vergleichsversuche unter denselben Bedingungen mit Magnesiumoxyd gemacht, für das in Abhandlung A die erste Ordnung sowohl hinsichtlich des Einzelansatzes wie hinsichtlich des Anfangsdruckes genau

festgestellt worden war. Es zeigte sich aber, dass bei 550° und bei 600° auch noch bei Zusätzen bis $z = 3a$ sowohl die Geschwindigkeit wie die Ordnung an Magnesiumoxyd vollständig erhalten blieb und nur die Streuung der Druckmessungen wegen der gasthermometrischen Effekte etwas grösser wurde.

Es muss also ein kinetischer Ansatz gefunden werden, der das Verhalten des Mischkontaktes wiedergibt. Hierzu führt die Überlegung, dass eine Hemmung durch Sauerstoff die scheinbare Reaktionsordnung über eins erhöht, eine Selbsthemmung durch Stickoxydul aber zu einer Ordnung unter eins führen würde, beide Erscheinungen zusammen sich also möglicherweise im Einzelversuch gerade kompensieren können. Übernimmt man den für Kupferoxyd brauchbar gefundenen Ansatz (3) und (4) und setzt man im ganzen gemessenen Temperaturgebiet (500° bis 600° C) $\beta \approx b$, so werden die Verhältnisse für Kupferoxyd/Aluminiumoxyd im ganzen Temperaturgebiet so liegen, wie für Kupferoxyd bei 495°: Der Ordinatenabschnitt der reziproken Geraden $\frac{\beta - b}{k}$ und damit die Krümmung des Einzelversuches verschwinden, die im Neigungstangens $\frac{1 + b(a+z)}{k}$ sich ausdrückende Hemmung durch Sauerstoff bleibt aber bei allen Temperaturen erhalten. Tabelle 3 gibt in derselben Anordnung wie Tabelle 1 die ein-

Tabelle 3.

Vers. Nr.	Temp. °C[1]	a	z	$\frac{1+b(a+z)}{k}$ beob.	k	b	$\frac{1+b(a+z)}{k}$ ber.	Δ %
16	602	111·4	0	2·44			2·5	+ 2
17	603	34·6	0	2·41	0·455	$0·0012_7$	2·3	− 5
21	604	91·2	389	3·64			$3·6_4$	0
22	598	113.0	0	2·38			2·5	+ 5
7	554	109·4	0	7·64			8·1	+ 6
9	551	110·0	0	8·77			8·3	− 5
10	556	115·4	109	11·22			10·2	− 9
11	553	309·4	0	10·00	0·152	$0·0024_3$	11·4	+ 14
12	555	106·2	295	13·00			13·0	0
14	550	34·6	0	7·40			7·1	− 4
15	550	111.2	0	8·20			8·3	+ 1
23	506	349·4	0	43·5			45	+ 3
24	509	118·0	341	54·0	0·0435	$0·0027_4$	52·5	− 3
26	505	108·6	0	33·0			30	− 9

[1]) Vgl. Anmerkung zu Tabelle 1.

zelnen nach diesem Ansatz berechneten Konstanten und ihre Kontrolle durch Rückberechnung der $\frac{1}{k_{\text{brutto}}}$ wieder.

Die $\frac{1 + b(a+z)}{k}$ sind hier natürlich die reziproken Werte der direkt in Fig. 4 ablesbaren Neigungstangenten k_{brutto}, da das reziproke Diagramm wegen der Geradlinigkeit der direkten Geschwindigkeitskurven nicht nötig ist.

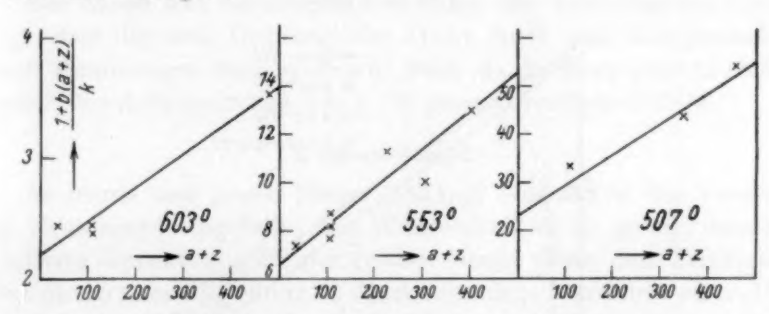


Fig. 6. Abhängigkeit der reziproken Brutto-Geschwindigkeitskonstanten von den Anfangsdrucken für Kupferoxyd/Aluminiumoxyd.

Fig. 6 zeigt wieder entsprechend Fig. 3, in welchem Umfang die benutzte Kinetik die Hemmungseffekte bei den drei Versuchstemperaturen wiedergibt. Die aus ihr erhaltenen k der Tabelle 3 sind in Fig. 5 mit eingezeichnet worden (obere Gerade) und ergeben eine korrigierte scheinbare Aktivierungswärme:

$$q_s = 34 \text{ kcal.}$$

Die Differenz gegenüber dem Bruttowert entspricht der Tatsache, dass die b-Werte aus Tabelle 3 eine eindeutige Temperaturabhängigkeit aufweisen, die von einer Adsorptionswärme $\lambda_{O_2} \approx 10$ kcal herrührt. Natürlich ist diese Adsorptionswärme höchst ungenau.

Zur Ergänzung sind in Fig. 7 noch einige ältere Messungen mit einer anderen Probe desselben Mischpräparates in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben, und zwar erstrecken sich diese Versuche über einen noch weiteren Temperaturbereich (437° bis 607°). Die Versuche bei 110 mm Anfangsdruck ergeben eine Brutto-Aktivierungswärme von

$$q_{\text{brutto}} = 34 \text{ kcal}$$

(untere Grade). Die kinetische Korrektur wurde hier, wo Hemmungsversuche wieder nur bei der höchsten und der allertiefsten Tempe-

ratur vorliegen (siehe Fig. 7) mit den b-Werten der anderen Füllung vorgenommen. Dass dies Verfahren berechtigt ist, ergibt sich daraus, dass die erwähnten Hemmungsversuche bei der höchsten Temperatur tatsächlich annähernd dasselbe b ergeben, nämlich $b_{606°} = 0{\cdot}0015$ gegenüber $b_{604°} = 0{\cdot}0013$ in Tabelle 3. Die so korrigierten k-Werte, die ebenfalls in Fig. 7 eingezeichnet sind (obere Gerade), ergeben

$$q_s = 31{\cdot}5 \text{ kcal}.$$

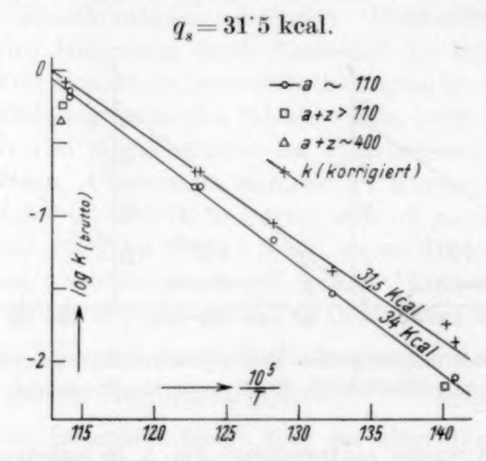


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit der Brutto- (unten) und korrigierten (oben) Geschwindigkeitskonstanten für Kupferoxyd/Aluminiumoxyd (ältere Füllung).

Über die Ursache des Unterschiedes beider Füllungen können wir nichts aussagen. Wir rechnen daher für den Mischkontakt in der Folge mit

$$\mathbf{q_s = 32 \pm 1 \text{ kcal}}$$

und bemerken besonders, was für uns wichtig ist, dass der Wert mit Sicherheit n i c h t u n t e r 31 k c a l liegen kann. Die Adsorptionswärme des Sauerstoffs am Mischkontakt wurde oben in grober Näherung zu

$$\lambda_{O_2} \approx 10 \text{ kcal}$$

bestimmt. Wie $b \approx \beta$, so ist natürlich auch $\lambda_{N_2O} \approx \lambda_{O_2}$.

Für die ganze Rechnungsweise spricht übrigens noch, dass, wie in einer besonderen Versuchsreihe gefunden der Mischkatalysator Kupferoxyd/Aluminiumoxyd (wie übrigens fast alle stickoxydulspaltenden Kontakte) auch durch Kohlendioxyd gehemmt wird und dass auf diese Hemmung sinngemäss dieselben Gesetzmässigkeiten anwendbar sind.

3. Aluminiumoxyd.

Dieser Katalysator ist bereits in Mitteilung A genau untersucht worden. Er katalysiert streng nach erster Ordnung, und die Geschwindigkeitskonstante für $^1/_2$ Mol Al_2O_3 beträgt in der dortigen Bezeichnungsweise:

$$k' = 0{\cdot}4343\, k = 5 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{29300}{RT}}.$$

Wir haben uns nachträglich an Hand der Versuchsdaten überzeugt, dass die erste Ordnung hier nicht durch eine Kompensation zweier Hemmungen hervorgebracht wird, da die Konstante in einem Bereich der Anfangsdrucke von 1 : 10 ganz unverändert bleibt.

4. Chrom(3)oxyd.

Es wurde eine grosse Menge (162 mg) Chromoxyd des Vorrates von Mitteilung I eingefüllt. Die Wirksamkeit ist so gering, dass sie in unserer Apparatur trotz der grossen Menge neben dem Leerzerfall (über diesen siehe Mitteilung A) überhaupt nicht erkennbar wird. Das bedeutet, dass sie mindestens 2 bis 3 Zehnerpotenzen geringer ist als die von Magnesiumoxyd oder erst recht von Kupferoxyd. Aus den in Mitteilung I mitgeteilten Vorversuchen berechnet sich dasselbe Verhältnis.

5. Kupferoxyd–Chrom(3)oxyd.

Dieser Katalysator ist zwar wirksamer als Chromoxyd, aber gut messbare Umsätze wurden erst bei einer Menge von 343 mg Katalysator erhalten. Diese Menge ist wegen der schon auftretenden Strömungshemmung (siehe Mitteilung A) zu gross, um die Kinetik zu ermitteln. Daher wurde auch auf Variation der Temperatur verzichtet. Bei 611° C ergab sich ganz roh ein $k_{\text{monomolekular}} = 0{\cdot}061$. Da eine fünfmal kleinere Menge zu einer fünfmal kleineren Geschwindigkeit führte, dürfte die Zahl immerhin einen ersten Anhalt für die Wirksamkeit bei dieser Temperatur liefern.

6. Gesamtergebnis.

Die Hauptpunkte, die sich aus den angeführten Versuchen ergeben, sind die, dass die Aktivierungswärme am Kupferoxyd mit Sicherheit um etwa 3 kcal kleiner ist als die an dem Mischkontakt Kupferoxyd/Aluminiumoxyd, dass ferner bei gleicher Menge trotzdem an diesem die Geschwindigkeit erheblich grösser ist und dass die Kinetik sich durch eine Sauerstoffadsorption ausdrücken lässt, die am Kupferoxyd oberhalb 495° die Adsorption des Stickoxyduls über-

steigt, beim Mischkontakt aber im ganzen Messbereich ihr gleich ist. Endlich wird die vergiftende Wirkung des Chrom(3)oxyds bei einer Temperatur deutlich festgestellt. Es sollen jetzt die erhaltenen Zahlenwerte in Tabelle 4 übersichtlich zusammengestellt werden. Hierzu wird die Geschwindigkeitskonstante ausgedrückt durch

$$k = a \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$$

und die Adsorptionskoeffizienten durch

$$b = b_0 \cdot e^{\frac{\lambda_{O_2}}{RT}} \quad \text{bzw.} \quad \beta = \beta_0 \cdot e^{\frac{\lambda_{N_2O}}{RT}}.$$

Die Konstanten k sind auf 1 g des Katalysators bezogen worden (die b sind natürlich unabhängig von der Menge).

Tabelle 4.

Katalysator	Hemmung durch N_2O	Hemmung durch O_2	q brutto kcal	q_s kcal	a	λO_2 kcal	b_0	λN_2O kcal	β_0	k für 611° C	b für 611° C
CuO	+	+	27	26–29	$2 \div 12 \cdot 10^7$	klein	$< 10^{-8}$	$> \lambda O_2$	$\ll b_0$	8	$\sim 0{\cdot}002$
CuO/Al_2O_3	+	+	36	32	$3 \cdot 10^9$	~ 10	$\sim 10^{-5}$	~ 10	$= b_0$	22	$\sim 0{\cdot}0014$
Al_2O_3 . . .	—	—	—	29·3	$7 \cdot 10^7$	—	—	?	?	3·7	—
Cr_2O_3 . . .	unwirksam										
CuO/Cr_2O_3	?	?	?	?	?	?	?	?	?	0·178	?

Vergleich mit früheren Messungen.

In den Mitteilungen I und III ist die Aktivierungswärme und die Aktivität derselben Katalysatoren schon einmal nach der dynamischen Methode gemessen worden. Damals wurde bei konstanter Schichtdicke und konstanter Zuströmungsgeschwindigkeit reinen Stickoxyduls der Umsatz als Funktion der Temperatur gemessen. Dann wurde rein empirisch eine Funktion des Umsatzes $\alpha = \frac{a-c}{a}$ aufgesucht, die sich Temperaturänderungen gegenüber entsprechend der Arrheniusschen Gleichung verhält. Die Funktion

$$\frac{\alpha}{\sqrt[3]{1-\alpha}} = k'$$

hatte diese Eigenschaft und wurde zur Auswertung aller Versuche benutzt. Aus der Temperaturabhängigkeit von k' wurden die loc. cit. angegebenen Aktivierungswärmen (Brutto-Aktivierungswärmen) entnommen. Nachdem jetzt durch die quasistatischen Messungen die tatsächliche Kinetik für diese Kontakte bekannt geworden ist, müssen

die alten dynamischen Messungen nach dieser neu ausgewertet werden. In jedem Schichtelement der durchströmten Schicht gilt zunächst unter der Näherungsannahme erster Ordnung der Reaktion (siehe dazu S. 436):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha),$$

und bei einer anfänglichen Strömungsgeschwindigkeit v_0 gilt wegen der Volumzunahme durch die Zersetzung:

$$\frac{ds}{dt} = v_0\left(1+\frac{\alpha}{2}\right).$$

Kombination beider Ansätze ergibt:

$$\frac{1+\frac{\alpha}{2}}{1-\alpha}\,d\alpha = \frac{k}{v_0}\,ds.$$

Dieser Ausdruck ist über den Strömungsweg s von $s=0$ bis $s=S$ zu integrieren unter der Grenzbedingung $\alpha=0$ für $s=0$. Es ergibt sich:

$$-\frac{3}{2}\ln(1-\alpha)-\frac{\alpha}{2} = \frac{k}{v_0}S = k''.$$

Da S, die Schichtdicke und v_0, die Strömungsgeschwindigkeit, temperaturunabhängig sind, muss die Temperaturabhängigkeit von k'' dieselbe sein, wie die von k und damit die rationelle (scheinbare) Aktivierungswärme q_s liefern. Die folgende Gegenüberstellung (Tabelle 5) zeigt zunächst, dass die früher benutzten Werte k' sich nicht stark von k'' unterscheiden (es kommt auf die Logarithmen an!), und zeigt weiterhin, dass bei hohen Umsätzen k'' rascher zunimmt.

Tabelle 5.

α	k'	k''
0·01	0·01015	0·0102
0·1	0·103	0·1081
0·2	0·216	0·2344
0·5	0·543	0·790
0·8	1·36	2·015
0·98	3·607	5·38

Da in den dynamischen Messungen immer die hohen Umsätze bei hohen und die geringen Umsätze bei tiefen Temperaturen beobachtet wurden, erhellt daraus, dass die aus k' ermittelte Aktivierungswärme zu klein ausfällt. Die erforderliche Korrektur beträgt, wie man aus der Temperaturlage der erzielten Umsätze leicht abschätzt, in dem durchschnittlich bestrichenen Messbereich zwischen $\alpha = 0·1$ und $\alpha = 0·9$ ungefähr 13%. Die nach der dynamischen Methode in Mitteilung I

und III gemessenen Werte sind in Tabelle 6 den oben erhaltenen gegenübergestellt worden.

Tabelle 6.

Katalysator	q dynamisch	q_s statisch	Δq%
CuO	24	26—29	8—20
CuO/Al_2O_3	29	32	15
Al_2O_3	25	29·3	15
CdO	(27)	36·6	(35)
MgO	28	37[1])	32

Man sieht, dass die statisch gemessenen Aktivierungswärmen tatsächlich immer höher liegen und dass die Unterschiede für die drei zuerst angeführten Katalysatoren durch die Korrektur der Kinetik gut erklärt werden. Für Cadmiumoxyd ist der dynamisch gemessene Wert etwas unsicher (vgl. Mitteilung III). Worauf der zu grosse Unterschied beim Magnesiumoxyd beruht, wissen wir nicht und vermuten daher individuelle Verschiedenheiten der beiden Präparate.

Berücksichtigt man für Kupferoxyd und Cadmiumoxyd die festgestellten Abweichungen von der ersten Ordnung, so ergibt sich kein wesentlich anderer Wert für die Korrektur. Die Verhältnisse liegen nämlich so, dass die dynamische Methode in der in I und III angewandten Art grundsätzlich auf Hemmungen nicht merklich anspricht, da die grossen Umsätze, bei denen starke Produkthemmungen auftreten können, immer bei hohen Temperaturen beobachtet werden, wo die Hemmungskonstante b sehr klein ist, während bei tiefer Temperatur zwar b gross, aber dafür die Menge des erzeugten Reaktionsproduktes gering ist.

Besprechung der Ergebnisse.

Zunächst wurden die Angaben der Mitteilung III auf Grund der eben bestimmten rationellen Formulierung umgerechnet. Hierzu wurden die dort gemessenen Aktivierungswärmen um 13% erhöht, mit diesen korrigierten Aktivierungswärmen die Aktivitäten so korrigiert, dass die absoluten Geschwindigkeiten im Messintervall wiedergegeben werden, und auf diese Weise Geschwindigkeitskonstanten für vier Temperaturen für die Katalysatoren Kupferoxyd, Kupferoxyd/Aluminiumoxyd und Aluminiumoxyd interpoliert. Alle diese Geschwindigkeiten wurden auf diejenige an Kupferoxyd bei derselben Temperatur als Einheit bezogen und sind in Fig. 8 gegen die Zusammensetzung der Katalysatoren (volummässige Zusammensetzung, die nach Mit-

[1]) Mitteilung A.

teilung II mit der Oberflächenzusammensetzung übereinstimmt) aufgetragen. Man sieht, dass diese Neuberechnung an dem in Mitteilung III (Fig. 2) dargestellten Befund, der starken und mit steigender Temperatur gemäss der erhöhten Aktivierungswärme zunehmenden Verstärkung, nichts ändert.

Zum Vergleich wurden die in vorliegender Mitteilung ausgeführten Messungen auf dasselbe Bezugssystem gebracht, d. h. die interpolierten

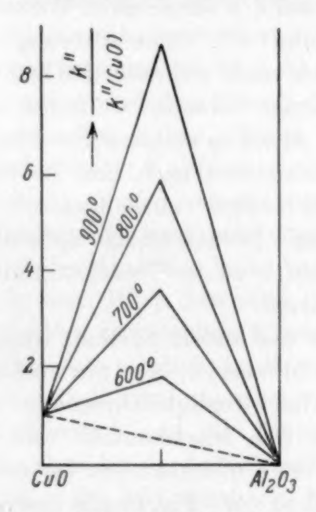


Fig. 8. Auf Kupferoxyd bezogene relative Wirksamkeit im System Kupferoxyd—Aluminiumoxyd bei 600° bis 900° abs. nach dynamischen Messungen.

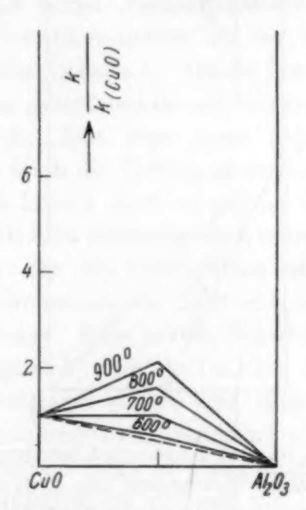


Fig. 9. Auf Kupferoxyd bezogene relative Wirksamkeit im gealterten System Kupferoxyd—Aluminiumoxyd bei 600° bis 900° abs. nach quasi-statischen Messungen.

Geschwindigkeiten für dieselben Temperaturen wurden mit Hilfe der für Mitteilung III gemessenen Schüttdichten der Katalysatoren von Gewichtseinheiten auf Volumeinheiten umgerechnet und ebenfalls auf die Geschwindigkeit am Kupferoxyd als Einheit bezogen. Die so erhaltenen Zahlen gibt Fig. 9 wieder.

Trotz des gänzlich veränderten Messprinzips und teilweise auch Neuherstellung der Katalysatoren (Al_2O_3 und CuO) ist die Verstärkung wiederum vorhanden, und auch ihr positiver Temperaturkoeffizient ist ersichtlich, entsprechend der Übereinstimmung in der Abstufung der Aktivierungswärmen in beiden Messreihen. Dass der absolute Betrag der Verstärkung wesentlich geringer ist, lässt sich

leicht verstehen, wenn man die Absolutgeschwindigkeiten am Kupferoxyd und am Mischkontakt vergleicht, wie sie vor 2 Jahren in Mitteilung III gemessen wurden und wie sie jetzt sind. Bei geeigneter Umrechnung ergibt sich nämlich, dass das jetzt verwandte Kupferoxyd nur $^1/_4$ der Aktivität des damals gemessenen Präparates besitzt, dass aber der Mischkontakt, obgleich dasselbe Präparat benutzt wurde, seither bis auf 6 % seiner alten Wirksamkeit gealtert ist. Diese Alterung liess sich auch noch während der Zeit der vorliegenden Versuche weiterhin verfolgen; Alterung metastabiler Phasen ist ja besonders nach den Arbeiten von G. F. Hüttig [1]) eine allgemeine Erscheinung. Berücksichtigt man diese Tatsachen, so ist die Übereinstimmung vollkommen.

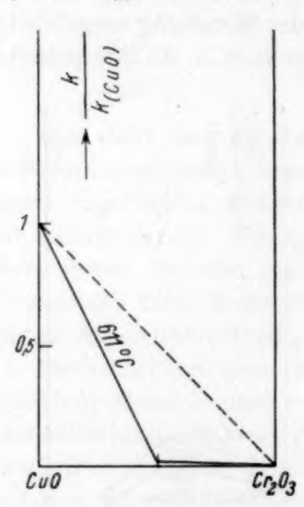


Fig. 10. Auf Kupferoxyd bezogene relative Wirksamkeit im System Kupferoxyd – Chromoxyd bei 611° C nach quasi-statischen Messungen.

Für das andere System, Kupferoxyd—Chromoxyd, liegt nur eine einzelne Geschwindigkeitsmessung bei 611° für den Mischkontakt und der Befund der Unwirksamkeit für reines Chromoxyd vor. Fig. 10 gibt hiernach die Abhängigkeit der Wirksamkeit bei 611° von der Zusammensetzung an; es zeigt sich eine starke Vergiftung des Kupferoxyds durch Chromoxyd, womit dieser bereits in Mitteilung I qualitativ erhobene Befund bestätigt ist.

Schlussfolgerungen.

1. Das System Kupferoxyd—Chromoxyd.

Dass der Zusatz von Chromoxyd die katalytische Wirksamkeit des anwesenden Kupferoxyds fast ausschaltet, beruht wohl darauf (vgl. auch Mitteilung I), dass das Kupferoxyd nach der Stabilisierung bei 630° nicht mehr als solches, sondern in chemischer Bindung vorhanden ist. Dem entspricht auch der röntgenographische Befund. Dieser wurde in weiterem Rahmen gemeinsam mit Herrn G. Wagner (Würzburg) erhoben; die betreffende Abhandlung wird später gesondert ver-

[1]) G. F. Hüttig, z. B. Techn., Industrie und Schweiz. Chem. Ztg. **1931**, 60.

öffentlicht werden. Von den Linien des Kupferoxyds ist in der geglühten Mischung kaum noch etwas wahrzunehmen (Chromit- und Chromatbildung?).

2. Das System Kupferoxyd—Aluminiumoxyd.

Wie schon hervorgehoben, ist es äusserst auffällig, dass der Mischkatalysator trotz der deutlich erhöhten Aktivierungswärme doch bei allen Messtemperaturen wirksamer ist, als seiner Zusammensetzung bei Additivität entsprechen würde. Dies beruht natürlich auf der um 2 Zehnerpotenzen erhöhten Aktivität a (siehe Tabelle 4). Diesen neuen Zahlenwert wird man einer in der Mischung gebildeten neuen Substanz zuzuschreiben haben. Wenn man bedenkt, dass diese noch neben unverändertem Kupferoxyd vorliegt (was auch die Röntgenaufnahme bestätigt), so wird man ihr sogar eine noch höhere Aktivierungswärme und damit eine noch mehr vergrösserte Aktivität zuzuschreiben haben. Die grosse Aktivität kann bedeuten, dass der neu entstandene Stoff so fein verteilt ist, dass seine Oberfläche mindestens das 200fache derjenigen des anwesenden Kupferoxyds beträgt. Eine solche Annahme ist immerhin möglich; im Röntgenbild zeigt sich, dass die Teilchen des Kupferoxyds durch chemischen Angriff verkleinert worden sind (Linienverbreiterung) und die Linien des Aluminiumoxyds verschwunden sind; aber der vermutlich entstandene Spinell liegt in röntgenographisch noch nicht sichtbaren Kristalliten (kleiner als 10^{-7} cm) vor.

Der kinetische Befund lässt aber die vorliegende anomale Verstärkung auch ohne besondere Annahmen über die Oberflächenstruktur verständlich erscheinen. In der Gleichung (1) und (3) bedeutet k ja eigentlich das Produkt aus der wahren Reaktionskonstanten des Adsorbats $\varkappa$ und dem Adsorptionskoeffizienten des Stickoxyduls β. Die Grösse der Oberfläche sowie die eingangs definierte Reaktivität gehen in $\varkappa$ ein und könnten somit die Vergrösserung von k bewirken. Es kann aber auch der Adsorptionskoeffizient β vergrössert sein, und dafür haben wir direkte Anhaltspunkte: bei Kupferoxyd liess sich ja die Kinetik darstellen unter der Annahme, dass bei Temperaturen oberhalb 530° C β verschwindend klein ist gegenüber b. Beim Mischkontakt dagegen war im ganzen Temperaturbereich $\beta \approx b$. Da nun die b bei beiden Kontakten etwa gleich sind (siehe Tabelle 4), so folgt, dass im Mischkontakt β in dem Temperaturgebiet gegenüber Kupferoxyd erhöht ist, in dem auch die Verstärkung erheblich ist. Es ist also durchaus möglich, dass die neue Phase eine ganz normale

Oberflächenentwicklung und, was besonders befriedigt, eine ganz normale Reaktivität des Adsorbats aufweist, und dass nur die Adsorptionsdichte grösser ist.

Die Adsorptionswärme des Stickoxyduls, qualitativ aus dem Temperaturkoeffizienten von β erschlossen, ist am Mischkontakt kleiner als am Kupferoxyd, und gerade deshalb kann β_0, die Adsorptionskapazität oder das Phasenvolumen des adsorbierten Zustandes, erhöht sein, weil bei einer lockreren Bindung mehr Freiheitsgrade im Adsorbat verfügbar sind und daher die a-priori-Wahrscheinlichkeit des adsorbierten Zustandes grösser ist[1]).

Zusammenfassung.

1. Der Zerfall des Stickoxyduls an Kupferoxyd wird durch Sauerstoff gehemmt; bei tiefen Temperaturen überlagert sich eine Selbsthemmung durch Stickoxydul.

2. An dem Mischkontakt aus Kupferoxyd und Aluminiumoxyd ist die Kinetik ähnlich; das auffallende Verhalten, dass eine Reaktion von scheinbar erster Ordnung durch zugesetzte Reaktionsprodukte gehemmt wird, lässt sich durch eine auch hier überlagerte Stickoxydulhemmung verstehen.

3. Die starke Abschwächung der Wirksamkeit von Kupferoxyd durch Chrom(3)oxydzusatz wird bestätigt.

4. Die Aktivierungswärmen aus früheren dynamischen Messungen werden mit den vorliegenden Daten in Einklang gebracht; ebenso wird der in vorstehender Abhandlung gefundene anomale Verstärkereffekt — erhöhte Wirksamkeit trotz erhöhter Aktivierungswärme — für das Gemisch Kupferoxyd/Aluminiumoxyd bestätigt.

5. Es wird eine Deutung für diesen Effekt vorgeschlagen, die auf der kinetisch erschlossenen grösseren Adsorptionskapazität des im Mischkontakt vermutlich gebildeten Spinells beruht.

Herrn Geheimrat H. Wieland als Direktor des Laboratoriums, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der I.-G. Farbenindustrie, Werk Höchst, danken wir an dieser Stelle herzlichst für die bei dieser Untersuchung verwandten Mittel, Apparate und Materialien.

[1]) K. F. Herzfeld, J. Am. chem. Soc. 51, 2608. 1929. H. Dohse und H. Mark, Die Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Körpern. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik 3, 1, I. 1933.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften. November 1933.

Kristallstruktur des Hochtemperatur-Jodsilbers α-AgJ.

Von

Lester W. Strock.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 3. 34.)

Die Struktur des α-AgJ wurde als ein neuer Strukturtyp ermittelt. Das Jod bildet ein kubisch raumzentriertes Gitter, während das Silber über 30 Plätze ungeordnet verteilt ist. Diese Struktur erklärt die mechanischen und elektrischen Eigenschaften des α-AgJ.

Polymorphie des Silberjods.

Silberjodid ist bei gewöhnlichem Druck trimorph. Es erstarrt aus dem Schmelzfluss bei 555° C in einer weichen, plastischen, isotropen Modifikation (heisskubisch, α-AgJ) von dunkelbrauner Farbe. Bei weiterer Abkühlung hellt sich der Farbton allmählich auf, um bei 146° plötzlich in ein Grüngelb überzuspringen; dies zeigt die Umwandlung in eine doppelbrechende β-Modifikation an. Sie ist nur in einem engen Temperaturgebiet von 146° bis 137° C stabil, kann aber nach R. Bloch und H. Möller[1]) unbegrenzt lange Zeit im metastabilen Zustand bei tieferen Temperaturen (z. B. Zimmertemperatur) gehalten werden. Die stabile Modifikation unterhalb 137° C ist die „kaltkubische“ γ-Modifikation. Das kubische γ-AgJ hat nach R. B. Wilsey[2]) Zinkblendestruktur, und das hexagonale β-AgJ Wurtzitstruktur. Das natürlich vorkommende AgJ (Jodyrit) ist nach Untersuchungen Aminoffs[3]) hexagonal, also die β-Modifikation. Es ist seit langem bekannt, dass der Übergang zur heisskubischen α-Modifikation mit einer ausserordentlichen Dichtevergrösserung verbunden ist. Die Dichten am Umwandlungspunkt (145·8° C) sind von E. Cohen und W. J. D. van Dobbenburgh[4]) bestimmt:

$$\alpha\text{-}AgJ;\ d_{4^\circ}^{145\cdot8} = 6\cdot00^{9}$$
$$\beta\text{-}AgJ;\ d_{4^\circ}^{145\cdot8} = 5\cdot68^{5}.$$

---

1) R. Bloch und H. Möller, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 245. 1930. 2) R. B. Wilsey, Phil. Mag. (6) **46**, 487. 1923. 3) G. Aminoff, Geol. Foren. Forh. **44**, 444. 1922. Z. Krist. **57**, 180. 1922. 4) E. Cohen und W. J. D. van Dobbenburg, Z. physikal. Ch. (A) **137**, 289. 1928. Cohens Nomenklatur weicht von der üblichen, auch in dieser Arbeit angewandten ab, die Bezeichnungen α- und β-Modifikation sind bei ihm vertauscht und seine γ-Modifikation ist mit der Tammanschen Hochdruckmodifikation (Z. physikal. Ch. **75**, 733. 1910) identisch.

Diese Dichtevergrösserung ist interessant, weil schon in der γ-Modifikation die Partikeln in kubisch-dichtester Kugelpackung angeordnet sind und es merkwürdig erscheint, dass diese Anordnung in eine noch dichtere übergeführt werden kann.

Weiterhin ist die Struktur interessant im Hinblick auf die Tatsache, dass α-AgJ ein 100%iger Kationenleiter ist, d. h. die Silberkationen wandern im elektrischen Feld durch den Kristall wie durch einen flüssigen Elektrolyten. In gleicher Weise gehen Diffusion von Ag-Ionen im festen α-AgJ und in Flüssigkeiten parallel wie C. Tubandt[1]) und G. v. Hevesy und W. Seith[2]) gezeigt haben. Die Versuche von Aminoff[3]) u. a., die Struktur von α-AgJ zu bestimmen, sind ohne Ergebnis verlaufen.

Kurze Beschreibung der Struktur.

Auf dem weiter unten beschriebenen Wege konnte die Struktur von α-AgJ eindeutig bestimmt werden, allein auf Grund der röntgenographischen Daten. Die Elementarzelle ist kubisch-innenzentriert mit einer Kantenlänge von 5·034 Å und enthält zwei Moleküle AgJ. Die beiden Jodionen besetzen ein raumzentriertes Gitter, während die beiden Silberionen völlig „gitterlos" über die 30 grössten Gitterlücken verteilt sind. Man hat also ein negativ geladenes Jodionengitter, das mit einer Silberionen-„Flüssigkeit" erfüllt ist. Das ist ein bemerkenswertes Beispiel für eine Flüssigkeit, die nur eine Art elektrischer Ladung hat (unipolare Flüssigkeit), während der Behälter, das feste J^--Gitter, die genau so grosse, entgegengesetzte Ladung trägt, so dass im ganzen elektrische Neutralität resultiert. Beim Fehlen äusserer Einflüsse liegen die Schwerpunkte der Ag^+ in den Mittelpunkten der 30 grössten Lücken im Jodgitter.

Diese Anordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die grossen Kugeln auf Würfelecken und Mittelpunkt stellen J^- dar; die kleinen, verschieden gezeichneten deuten die Mittelpunkte der 30 grössten Lücken an, von denen im Mittel zwei mit je einem Ag^+ besetzt sind. Diese 30 Punkte zerfallen in drei geometrische Gruppen, nämlich:

(6*e*) solche auf den Mittelpunkten der Würfelkanten und -flächen.

(12*h*) je vier auf den drei Würfelflächen, und zwar in den Mitten der Verbindungslinien zwischen benachbarten (6*e*)-Punkten.

[1]) C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost, Z. anorg. Ch. **177**, 269. 1929.
[2]) G. v. Hevesy und W. Seith, Z. anorg. Ch. **180**, 150. 1929. [3]) G. Aminoff, loc. cit.

(12n) je zwei auf jeder der sechs diagonalen Verbindungslinien zwischen gegenüberliegenden Würfelkantenmitten, und zwar von da um $^1/_8$ der Diagonalenlänge aufeinander zu verschoben.

Von diesen 30 Lücken sind, wie schon oben erwähnt, im Mittel nur zwei pro Zelle besetzt; natürlich nur zwei solche, deren Abstand grösser ist als der Durchmesser von Ag^+.

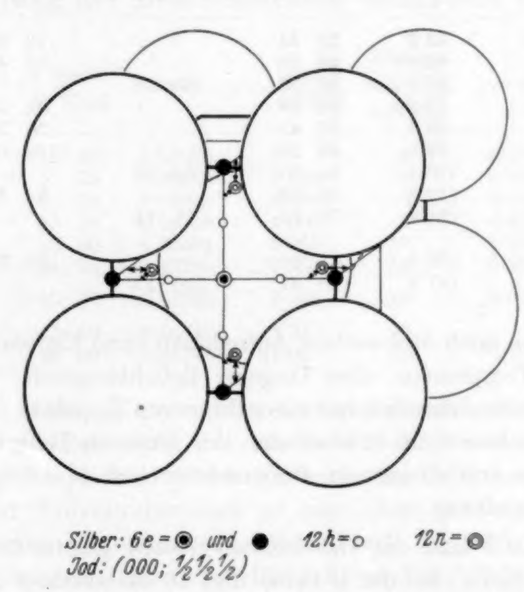


Fig. 1. Jodpackung und mögliche Silberplätze in α-AgJ.

Experimentelles.

Als experimentelle Unterlagen für die Strukturbestimmung dienten Debye-Scherrer-Aufnahmen, die oberhalb des Umwandlungspunktes (145·8° C) hergestellt wurden. Das Präparat (AgJ von Riedel-de Haën) befand sich in einer dünnwandigen Kapillare von Lithium-Borat-Glas. Die Temperatur wurde derart eingestellt, dass Zinn, welches sich auch in einer Kapillare befand, eben schmolz (230° bis 250° C). In Tabelle 1 befinden sich die Reflexe von α-AgJ mit Ag als Eichstoff. Der Berechnung der Ag-Eichwerte sind zugrunde gelegt: λ (Cu-K_{α_2}) = 1·541 Å und a_0 = 4·095 Å; dieser Wert ergibt sich aus dem für Zimmertemperatur (4·078 Å) durch Berücksichtigung der Wärmeausdehnung bei 230° C.

Tabelle 1. DEBYE-SCHERRER-Aufnahme von α-AgJ mit Ag als Eichstoff. Cu-Strahlung, Nickelfilter. 38 kV; 20m A. 230° bis 250° C; 5 Stunden Belichtung. Li-B-Glasstäbchen (0·8 mm). Kameradurchmesser (97·23 mm).

Nr.	Int.	$2d$ (gem.) in mm	2θ (gem.) in Grad	2θ (Eichwert) CuK_{α_2} $T = 230°$ C	θ (korr.) in Grad	$\sin^2\theta$ beob.
1	stst	44·2	25° 34′		12° 30′	0·04685
2	st	62,05	36 08		17 49	0·09362
Ag (111)	stst	66·5	38 32	38 08	—	—
3	stst	76·2	44 26		21 59	0·14012
4	s	88·5	51 41		25 39	0·18739
5	ss	99·8	58 20		29 00	0·23504
Ag (220)	st	110·4	64 35	64 18	—	—
6	s+	119·9	69 42		34 56	0·32790
Ag (311)	stst	131·8	77 12	77 14	—	—
7 und Ag (222)	s	138·5	81 10		40 37	0·42380
Ag (331)	st	187·5	110 01	110 12	—	—

Es wurden noch drei weitere Aufnahmen ohne Eichstoff gemacht: bei gleicher Temperatur, aber längerer Belichtungszeit; bei höherer Temperatur und schliesslich mit einer dünneren Kapillare. Bei höherer Temperatur nehmen die Intensitäten der äusseren Reflexe stark ab. Die Aufnahme mit dünnerem Präparatstäbchen ($d = 0·5$ mm) zeigte keinerlei Aufspaltung.

In Tabelle 2 sind die Intensitäten visuell geschätzt nach einer willkürlichen Skala, bei der 0 keine und 10 die stärkste Schwärzung bedeutet. Aus der BRAGGschen Gleichung

$$n\lambda = 2\,d\sin\theta, \quad d = \frac{a_0}{\sqrt{\Sigma h^2}}$$

folgt $\sin^2\theta = q\cdot x$, wo q und x die Bedeutung haben:

$$q = \frac{\lambda^2}{4\,a_0^2}, \quad x = \Sigma h^2.$$

Wir wählen zunächst versuchsweise $q = \sin^2\theta_1$ für Reflex Nr. 1. Wie aus Spalte 5 hervorgeht, führt dies bei Reflex Nr. 6 zu dem Wert $x = 7$, was kristallographisch unmöglich ist. Deshalb darf q höchstens halb so gross gewählt werden. Diese Annahme führt zu einer Indizierung, die, wie Spalte 6 zeigt, sämtliche beobachteten Reflexe erklärt. In Spalte 7 sind die q-Werte für jeden Reflex berechnet unter Benutzung der x-Werte aus Spalte 6. Die entsprechenden Indices findet man in Spalte 8; sie liefern sämtlich gerade x-Werte — das Trans-

lationsgitter ist raumzentriert. Der Mittelwert ($q = 0·02343$, $\lambda = 1·541$) führt zu einer Gitterkonstante von 5·034 Å. Die verschiedenen q-Werte liegen um $\pm$0·00007 um den Mittelwert herum, entsprechend einer Messgenauigkeit in a_0 von $\pm$0·006 Å oder $\pm$0·12% ($\pm$0·10 mm in $2d$).

Tabelle 2.

Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahme von *α-AgJ*.

1 Nr.	2 Int.	3 θ (beob.) in Grad	4 $\sin^2\theta$	5 $x' = \frac{\sin^2\theta}{0·04685}$	6 Kleinste mögliche x-Werte	7 $q = \sin^2\theta/x$	8 $h\,k\,l$
1	10	12° 30′	0·04685	1	2	0·02342	110
2	5	17 49	0·09362	1·998	4	0·02340	200
3	10	21 59	0·14012	2·990	6	0·02335	211
4	2^+	25 39	0·18739	4·000	8	0·02342	220
5	1—2	29 00	0·23504	5·016	10	0·02350	310
6	3	34 56	0·32790	6·999	14	0·02342	321
7	1^-	40 37	0·42380	9·046	18	0·02354	{ 411 330
8	0—1^-	43 00	0·46510	9·93	20	—	420
9	0—1^-	46 00	0·51740	11·04	22	—	332

Aus der Dichte (6·01) und der Gitterkonstanten (5·034 Å) folgt als Molekülzahl pro Zelle 1·98, d. h. die Zelle enthält zwei Moleküle. Der Abweichung entspricht $\pm$0·16% Fehler in der Gitterkonstanten. Das Ergebnis der Pulveraufnahmen ist also, dass das *α-AgJ* mit einer raumzentrierten Elementarzelle kristallisiert, die zwei Moleküle enthält. Nun müssen Punktlagen für 2 *Ag* und 2 *J* in einer raumzentrierten Zelle gefunden werden, die Intensitäten berechnen lassen, die mit den beobachteten in Übereinstimmung sind.

Nach der strengen Strukturtheorie muss sowohl Silber wie Jod verschiedene Reihen gleichwertiger Punktlagen besetzen und auch wirklich ausfüllen. Indessen gibt es nur eine einzige zweizählige Punktlage in einem raumzentrierten Gitter, nämlich 000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, so dass bei Besetzung dieser Punktlage mit J^- kein Platz für die beiden Ag^+ übrig bleibt. In einer raumzentrierten Zelle von 5·034 Å Kantenlänge lassen sich nicht zwei Moleküle *AgJ* unterbringen.

Zunächst hat man nunmehr zu versuchen, eine grössere Zelle zu wählen.

Tabelle 3 enthält für Reflex Nr. 1 die q-Werte für verschiedene grosse Zellen, man erkennt, dass man nur für x' gleich zwei oder acht kristallographisch mögliche Indizierungen erhält.

Tabelle 3. Verschiedene Indizierungsmöglichkeiten.

x'	$q = 0·04685/x'$	Molekülzahl	
1	0·04685		Ref. 7 → unmöglich $\Sigma h^2 = 7$
2	0·02342	1·98 (**2**)	alle Σh^2 sind kristallogr. möglich
3	0·01562	3·64	Ref. 5 → unmöglich $\Sigma h^2 = 15$
4	0·01171	5·60	„ 6 → „ $\Sigma h^2 = 28$
5	0·00937	7·82	„ 3 → „ $\Sigma h^2 = 15$
6	0·00781	10·28	„ 8 → „ $\Sigma h^2 = 60$
7	0·00669	12·96	„ 1 → „ $\Sigma h^2 = 7$ „ 4 → „ $\Sigma h^2 = 28$ „ 7 → „ $\Sigma h^2 = 63$
8	0·00586	15·82 (**16**)	alle Σh^2 sind kristallogr. möglich

Versuch eines 16-Moleküle kubischen Strukturvorschlages.

Die einzige nach der strengen Strukturtheorie übrigbleibende Möglichkeit ist also eine Zelle mit 16-Molekülen. Bei dieser Indizierung treten nur Reflexe auf, die sowohl im flächenzentrierten wie im raumzentrierten Gitter erlaubt sind. Im Falle des raumzentrierten Gitters müssen die berechneten Intensitäten übereinstimmen mit den beobachteten gemäss Teil *R* von Tabelle 4, im andern Fall gemäss Teil *F*.

Tabelle 4. Indizierung für eine 16-Molekülzelle.

2-Mol.-Zelle	θ in Grad	*R* Für raumzentr. 16-Mol.-Zelle $a = 16·068$ Å	Beob. Int.	*F* Flächenzentr. 16-Mol.-Zelle	Beob. Int.
		110	0	111	0
		200	0	200	0
		211	0		
(110)	12° 30′	**220**	10	**220**	10
		310	0	311	0
		222	0	222	0
		321	0		
(200)	17 49	**400**	5	**400**	5
		411 (330)	0	331	0
		420	0	420	0
		332	0		
(211)	21 59	**422**	10	**422**	10
		431 (510)	0	511 (333)	0
		521	0		
(220)	25 39	**440**	2+	**440**	2+
		433 (530)	0	531	0
		442 (600)	0	442 (600)	0
		611 (532)	0		
(310)	29 00	**620**	1—2	**620**	1—2

Es müssen sehr viele Reflexe, selbst bis zu einem Glanzwinkel von $\theta = 29°$, ausgelöscht oder vernachlässigbar klein sein. Da keine

Symmetrieeigenschaften bekannt waren, müssen alle kubischen Möglichkeiten für alle raum- und flächenzentrierten Zellen mit 16 Molekülen durchgerechnet werden.

Tabelle 5. Mögliche Anordnungen für 16 Ag und 16 J.
(Ag und J in verschiedenen Punktlagen.)

Nr.	Punktlagen		Schärfste Widersprüche
1	$16b+16c$	$=16b+16c$	220 und 420 wird 0; 400 sehr stark.
2	$16h+16i$	$=16h+16i$	440 > 422; 211, 321, 332, 521 werden stark.
3	$16b+(8f+8g)$	$=16b+16c$	440 > 422; 222 wird stark.
4	$16c+(8f+8g)$	$=16c+16h$	wie bei (3).
5	$16e+(8i+8e)$	$=16e+16h$	200 und 211 werden nicht gleichzeitig 0.
6	$16g+(8l+8m)$	$=16g+16i$	211 wird nie 0.
7	$16a+(8f+8g)$	$=16a+16h$	Reflexe mit Σh^2 = ungerade werden nie 0.

In Tabelle 5 sind alle diejenigen Möglichkeiten zusammengestellt, in denen Jód und Silber verschiedene Punktlagen besetzen. Die Bezeichnungen der Punktlagen sind die von WYCKOFF[1]). Die Intensitätsberechnung wurde nach folgender Formel ausgeführt:

$$J \sim F^2 \cdot \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cdot \cos\theta} \cdot S;$$

darin bedeuten:

$$F^2 = (A^2 + B^2); \quad A = (F_J \cdot \cos\Phi + F_{Ag} \cdot \cos\Phi)$$
$$B = (F_J \cdot \sin\Phi + F_{Ag} \cdot \sin\Phi)$$
$$\Phi = 2\pi\,(hx + ky + lz); \; S \text{ Flächenhäufigkeitszahl.}$$

Die Werte der Streufaktoren F_{Ag} und F_J sind der bekannten Arbeit von JAMES und BRINDLEY[2]) entnommen.

Bei den Anordnungen der Tabelle 5 gelingt es weder die nicht beobachteten Reflexe zu Null zu machen, noch für die auftretenden richtige Intensitätsverhältnisse zu erhalten. Die grössten Widersprüche sind in Spalte 3 aufgeführt.

Es sind nun diejenigen Möglichkeiten zu untersuchen, wo Silber und Jod die gleichen 16zähligen Punktlagen besetzen mit verschiedenen Parameterwerten. Diese sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

[1]) R. W. G. WYCKOFF, The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups. Washington 1930. [2]) R. W. JAMES und G. W. BRINDLEY, Z. Krist. 78, 470. 1931.

Tabelle 6. Mögliche Anordnungen mit 16 Ag und 16 J in derselben Punktlage.

Anordnungs-Nr.	Punkt-lagen	Schärfste Widersprüche
8	16*a*	(111) und (222) werden nicht gleichzeitig 0.
9	16*d*	(110) und (200) werden nicht gleichzeitig 0.
10	16*e*	(200) und (211) beschränken die Parameter auf Werte, die unmögliche Partikelabstände ergeben.
11	16*f*	(211), (310) und (422) beschränken die Parameter auf Werte, die unmögliche Partikelabstände ergeben.
12	16*g*	(211), (110) und (310) beschränken die Parameter auf Werte, die unmögliche Partikelabstände ergeben.

Alle diese Anordnungen lassen sich auf Grund roher Intensitätsbetrachtungen an einfachen Flächen wie (110), (111), (200) und (211) ausschliessen. Die schärfsten Widersprüche sind in Spalte 3 eingetragen, an weiteren wichtigen Einzelheiten seien noch folgende erwähnt.

Anordnung 8 hat ein flächenzentriertes Gitter, infolgedessen müssen alle Reflexe mit gemischten Indices ausgelöscht sein. Die Wahl der beiden Parameter muss so erfolgen, dass auch die nicht beobachteten Reflexe mit ungemischten Indices (vgl. Teil F von Tabelle 4) Null oder sehr schwach sind. Die cos- und sin-Kurven wurden konstruiert für alle Parameterwerte für die Flächen: (111), (222), 311), (222), (331), (220), (400), (422), (440).

Für (111), das Null sein muss, sind die sin-Werte nur in Substraktionslage für $u > 0.5$ und $u' < 0.5$. Diese Gebiete werden weiter eingeschränkt durch cos (111) auf $u = (0-0.25)$ und $u' = (0.5-0.75)$. Dann durch cos (222) auf $u = (0-0.125)$ und $u' = (0.625-0.75)$, aber in diesen Gebieten ist sin (222) immer in Additionslage bis auf die Stellen $u = 0$ und $u' = 0.75$, an denen man aber unbrauchbare Werte für (111) erhält. Damit ist die Punktlage 16*a* ausgeschlossen. Es sei noch bemerkt, dass der Ausschluss auch mit anderen Reflexen, z. B. (311) und (331), erfolgen kann.

Anordnung 9 hat ein raumzentriertes Gitter, sie kann durch Betrachtung der cos-Kurven von (110) und (200) ausgeschlossen werden. Denn (110) wird nur in der Umgebung von $(\frac{1}{4})$ und $(\frac{3}{4})$ Null, während (200) für diese Werte sein Maximum annimmt.

Anordnung 10 hat ein raumzentriertes Gitter, cos-Kurve von (200) beschränkt die Parameterbereiche auf $u = (0-0·125)$ und $u' = (0·125-0·25)$. Da der cos von (211) immer negativ ist und nur für $u = 0$ und $u' = 0·25$ Null wird, dürfen die Parameter nicht sehr von diesen Werten verschieden sein. Die Verschiebung kann nicht grösser als 0·02 sein, weil sonst (211) nicht vernachlässigbar klein bleibt gegen den starken Reflex (422). In einer solchen Anordnung liegen auf der Würfeldiagonalen abwechselnd zwei Jod und zwei Silber mit einem kürzesten Abstand gleicher Partikeln von 0·5 bis 0·7 Å, was höchst unwahrscheinlich ist.

Anordnung 11 ist auch raumzentriert; ferner bewirkt die Punktlage 16f die Auslöschung von (110), (200) und (222). Durch die Intensitäten von (211), (310) und (422) werden die Parametergebiete auf $u = (0-0·02)$ und $u' = (0·23-0·25)$ eingeschränkt. Bei dieser Anordnung liegen auf der Würfeldiagonalen abwechselnd Ag und J, ein Abstand von 0·5 bis 0·7 Å. Auch das ist eine unmögliche Anordnung.

Anordnung 12 hat ebenfalls ein raumzentriertes Gitter. Die cos-Werte von (211) und sin-Werte von (110) und (310) beschränken die beiden einzigen Parametergebiete auf $u = (0-0·02)$ und $u' = (0·25-0·27)$. Wie bei Anordnung (16f) liegen auf der Würfeldiagonalen abwechselnd Jod und Silber, da ihr kleinster Abstand 5 bis 0·7 Å beträgt, ist diese letzte Möglichkeit gleichzeitiger Besetzung einer 16zähligen kubischen Punktlage durch Jod und Silber auch auszuschliessen.

Es ist nun noch zu versuchen, ob man aus der Ebenenstatistik auf eine bestimmte Raumgruppe schliessen kann. Nach den Auslöschungstabellen von K. HERRMANN[1]), fördern die Raumgruppen T_d^5, O_h^6 und O_h^8 einen grossen Teil der beobachteten Auslöschungen. Da höchstens 32zählige Punktlagen besetzt sein können, sind die Anordnungen in T_d^5 und O_h^6 identisch. Es stehen hier zwei 8zählige und zwei 24zählige Punktlagen zur Verfügung, die sämtlich parameterlos sind. Unter der einfachsten Annahme, dass in der 24zähligen die 16 J und 8 Ag statistisch verteilt sind und die übrigen 8 Ag in einer 8zähligen Punktlage untergebracht sind, berechnet sich das Intensitätsverhältnis von (400) : (220) zu 186 : 0·4 statt des beobachteten Wertes 1 : 2. Dieser scharfe Widerspruch besteht auch bei sämtlichen durch Vertauschung hervorgehenden Möglichkeiten.

[1]) K. HERRMANN, Z. Krist. 68, 288. 1928.

In der Raumgruppe O_h^8 ist die einzige Möglichkeit, die 32 Partikel statistisch in der 32zähligen, parameterlosen Punktlage zu verteilen. Sie kann sofort ausgeschlossen werden, da der nicht beobachtete Reflex (222) als sehr stark berechnet wird.

Das bisherige Ergebnis zusammenfassend kann man sagen, es ist unmöglich, eine kubische Struktur für *α-AgJ* anzugeben, die der strengen Strukturtheorie genügt.

Versuch eines tetragonalen Strukturvorschlages.

Man könnte vermuten, dass *α-AgJ* nur pseudokubisch, in Wirklichkeit aber tetragonal ist. Die einzige Anordnungsmöglichkeit in 2zähligen Punktlagen, die nicht sofort auf Grund von Intensitätsbetrachtungen ausgeschlossen werden kann, ist folgende:

$$Ag\colon 000,\ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2};\quad J\colon 0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{4},\ \tfrac{1}{2}0\tfrac{3}{4}.$$

Die Intensitäten für diese Struktur sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7. Berechnete Intensitäten für eine tetragonale 2-Molekülzelle. (Ag: 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; J: $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}0\frac{3}{4}$.)

hkl	Ber.	Beob.	*hkl*	Ber.	Beob.
110	47·3	10	321	19·8	3
200	19·3	5	400	2·8	0
211	41·2	10	330 }	5·4	1⁻
220	6·3	2+	411 }		
310	8·5	1—2	420	6·1	0—1⁻
222	0·03	0	332	5·4	0—1⁻

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten ist von allen bisher betrachteten Strukturvorschlägen die weitaus beste. Aber auch hier sind Unstimmigkeiten vorhanden, z. B. die Umkehrung (220 : 310) und (330 + 411 : 420). Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, gelingt es auch nicht durch gegenseitige Verschiebung des Jod- und des Silbergitters in Richtung der 4zähligen Achse diese Unstimmigkeiten völlig zu beseitigen, immerhin ist für $u = 0{\cdot}22$ die Übereinstimmung am besten. Eine so unsymmetrische Anordnung müsste Doppelbrechung hervorrufen, aber dies ist nicht der Fall, wie auch für diese Untersuchung durch sorgfältige Nachprüfung festgestellt wurde; *α-AgJ* ist vollkommen isotrop.

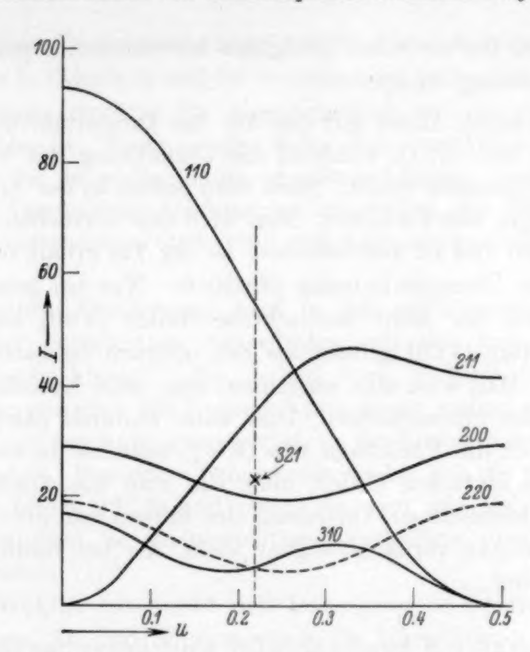


Fig. 2. Abhängigkeit der Intensitäten von Parameter u (tetragonale Struktur).

Kubische Struktur mit Lücken.

Das es nicht gelingt, eine der strengen Strukturtheorie genügende Struktur für α-AgJ zu finden, muss man die Möglichkeit erwägen, dass eine Punktlage nicht vollständig besetzt ist, d. h. dass die Struktur Lücken hat.

Zunächst sei die Möglichkeit betrachtet, dass das Jod die 2zählige Punktlage (000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) besetzt (also eine kubisch raumzentrierte Anionenpackung), und das Silber eine $n$zählige Punktlage teilweise ausfüllt. Eine raumzentrierte Punktlage muss gewählt werden, weil, wie oben erwähnt wurde, die Auslöschung einem solchen Gitter entspricht. Für Silber wird man versuchsweise eine raumzentrierte Punktlage derart wählen, dass möglichst wenig Lücken entstehen, z. B. ($6e$). Eine Intensitätsuntersuchung dieser Struktur zeigt, wie aus Spalte 5 von Tabelle 8 zu ersehen ist, dass eine solche Anordnung für α-AgJ nicht vorliegen kann. Auch die nächste Möglichkeit, dass das Silber die Punktlage $12h$ zum Teil besetzt, ergibt keine Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten (vgl. Spalte 4, Tabelle 8). Jedoch erkennt man, das die Veränderung der Intensitäten

gegenüber den für ein reines Jodgitter berechneten (Spalte 3) in der richtigen Richtung erfolgt.

In besonderem Masse gilt dies für das Intensitätsverhältnis von (110), (200) und (211), während die Umkehrung des Verhältnisses (220) : (310) bestehen bleibt. Diese wird jedoch in der Anordnung $6e$ korrigiert, sogar überkorrigiert. Man wird also versuchen, die Anordnungen $6e$ und $12h$ zu kombinieren. In der Tat erhält man so überraschend gute Übereinstimmung (Spalte 6). Nur bei grossen Indices berechnen sich der nicht beobachtete Reflex (400) und der sehr schwache Reflex (420) grösser als der schwach beobachtete Reflex (411+330). Man wird also versuchen, eine neue Netzebene in $\frac{1}{8}$ des Gitterabstandes einzuschalten. Dies kann dadurch geschehen, dass man auch noch die Punktlage $12n$ ($u=\frac{1}{8}$) teilweise besetzt. Nun ist zwar $12n$ ein einfaches Gitter, aber wie man aus Spalte 7 ersieht, bleiben bei gleichzeitiger Verteilung des Silbers auf ($6e+12h+12n$) diejenigen Reflexe vernachlässigbar klein, die bei Raumzentrierung ausgelöscht sind.

Tabelle 8. Vergleich beobachteter und berechneter Intensitäten für *α-AgJ*.

1	2	3	4	5	6	7	8
hkl	Ber. θ in Grad	Ber. Intensitäten; Jod in 000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$					Beob. Intensitäten
		Jod allein	Silber gleichmässig verteilt in				
			$12h$	$6e$	$6e+12h$	$6e+12h+12n$	
110	12° 30′	40·1	20·0	20·0	20	20·5	10
200	17 50	8·2	13·7	28·8	17·5	15·6	5^+
211	22 01	17·6	29·3	8·8	21·1	22·0	10
220	25 39	5·5	2·7	11·2	6·4	6·0	2^+
310	28 57	7·3	3·7	5·3	3·7	4·4	1—2
222	32 01	1·8	0·03	3·7	1·1	1·2	0
321	34 57	8·5	14·1	6·3	10·3	8·5	3
400	37 45	0·8	2·8	1·7	2·8	1·5	0
330, 411	40 30	4·2	2·1	3·0	2·1	4·5	1^-
420	43 12	2·5	4·2	5·2	5·5	3·5	$0—1^-$
332	45 53	2·4	3·9	1·7	2·8	2·9	$0—1^-$
100	bei raumzentriertem Gitter ausgelöscht					0·1	0
111						0·6	0
210						0·1	0
221, 300						0·15	0
311						0·02	0
320						0·05	0
410, 322						0·03	0

Die völlige Übereinstimmung der für diese Anordnung berechneten (Spalte 7, Tabelle 8) und der beobachteten Intensitäten (Spalte 8) zeigt, dass diese Struktur für α-AgJ möglich ist; sie aber auch die einzig mögliche ist. Denn es gibt keine weiteren Plätze für Ag^+ in der Zelle als die 30 in Rechnung gestellten Lücken. Andererseits ist es auch aus Intensitätsbetrachtungen unmöglich, die Plätze von J^- und Ag^+ zu vertauschen, weil (200) sich dann stets stärker berechnet als (110).

Eine weitere Bestätigung liegt in der vollkommenen Übereinstimmung der berechneten Intensitäten mit den von Bloch und Möller[1]) beobachteten. Sie haben ihre Pulveraufnahmen bei 175° C ± 2° hergestellt. Die Reproduktion dieser Aufnahme wurde für vorliegende Untersuchung ausgewertet, da die Verfasser keine Tabellen mitgeteilt haben. Besonders bemerkenswert ist, das die zwei schwach berechneten Linien (222) und (400) die von mir bei 250° C nicht beobachtet wurden, in einem richtigen Verhältnis zu allen anderen Linien auftreten.

Diese Struktur entspricht den Raumgruppen O_h^1 und O^1, in der die Punktlagen $3a$ und $3b$ zusammen die Koordinaten von $6e$ und die Punktlage $12f$ mit $u = \frac{1}{4}$ die Koordinaten von $12h$ ergeben.

Eigenschaften der Struktur.

Die Struktur lässt sich beschreiben als raumzentriertes J^--Gitter, in dessen 30 grössten Lücken die beiden Silberionen wahllos angeordnet sind. Das Silber befindet sich ähnlich wie eine Flüssigkeit im Jodgitter. Die Geometrie der Anordnung ist in Fig. 3 dargestellt. Aus Zelle A und B sind die Plätze von J^- (000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) und die Plätze ($6e$ und $12h$) die von Ag^+ besetzt sein können, zu ersehen. In Zelle C und D sind einige der möglichen ($12n$) Plätze angedeutet. Die wirkliche Anordnung erhält man also durch Kombination der Zellen A, B und D. Eine räumliche Darstellung findet man in Fig. 1. Die Koordinaten für sämtliche möglichen Silberplätze sind folgende:

$$6e.\quad \tfrac{1}{2}00;\ 0\tfrac{1}{2}0;\ 00\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}0;\ \tfrac{1}{2}0\tfrac{1}{2};\ 0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2};$$

$$12h.\quad \tfrac{1}{2}0\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{2}0\tfrac{3}{4};\ \tfrac{1}{4}\tfrac{1}{2}0;\ \tfrac{3}{4}\tfrac{1}{2}0;\ 0\tfrac{1}{4}\tfrac{1}{2};\ 0\tfrac{3}{4}\tfrac{1}{2};$$
$$0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{4};\ 0\tfrac{1}{2}\tfrac{3}{4};\ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{4}0;\ \tfrac{1}{2}\tfrac{3}{4}0;\ \tfrac{1}{4}0\tfrac{1}{2};\ \tfrac{3}{4}0\tfrac{1}{2}.$$

$$12n.\ (u=\tfrac{1}{8})\quad \tfrac{1}{8}\tfrac{7}{8}\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{8}\tfrac{1}{8}\tfrac{1}{2};\ \tfrac{7}{8}\tfrac{7}{8}\tfrac{1}{2};\ \tfrac{7}{8}\tfrac{1}{8}\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{8}\tfrac{7}{8};\ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{8}\tfrac{1}{8};$$
$$\tfrac{1}{2}\tfrac{7}{8}\tfrac{7}{8};\ \tfrac{1}{2}\tfrac{7}{8}\tfrac{1}{8};\ \tfrac{7}{8}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{8};\ \tfrac{1}{8}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{8};\ \tfrac{7}{8}\tfrac{1}{2}\tfrac{7}{8};\ \tfrac{1}{8}\tfrac{1}{2}\tfrac{7}{8}.$$

[1]) R. Bloch und H. Möller, loc. cit. (Tafel 1, Fig. 6).

Die Struktur von α-*AgJ* kann so aufgefasst werden, dass das Silbergitter beim Überschreiten des Umwandlungspunktes (145·8° C) schmilzt, und der Kristall dann nur noch von einem Jodgitter aufrechterhalten wird. Die Silberpartikel erfüllen ganz unabhängig voneinander, nur nach Massgabe der Platzverhältnisse, das Jodgitter. Für einen solchen Strukturtyp ist bisher kein Beispiel bekannt.

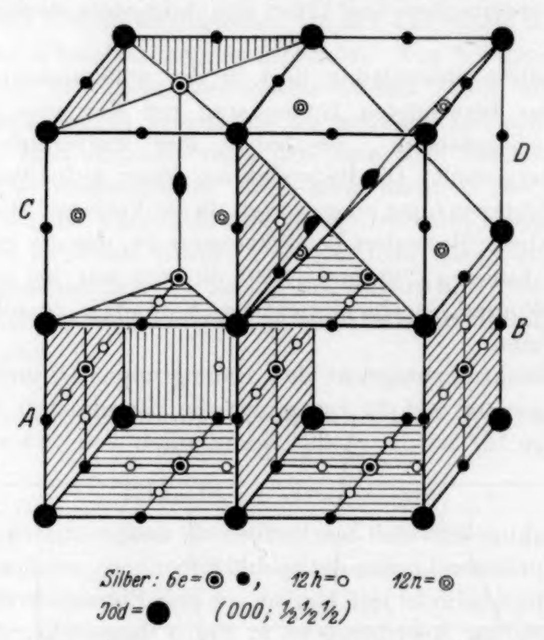


Fig. 3. Jod- und Silberpositionen in der α-*AgJ*-Struktur. (Erläuterungen im Text.)

Es sollen nun die Koordinationsverhältnisse näher untersucht werden. Da dass Jodgitter raumzentriert ist mit einer Identitätsperiode von 5·034 Å, hat jedes Jod acht Nachbarn in ein Abstand von 2·18 Å, d. h. die Jodpartikeln berühren einander.

Silber—Jod-Koordination: Silber in 6*e* Lücken hat zwei nächste Jod-Nachbarn in 2·52 Å. Dieser Wert ist um 11·7 % kleiner als der für 4-er-Koordination im γ-*AgJ* gefundenen (2·81). Dieser Betrag ist in guter Übereinstimmung mit der bisher bekannten Abstandsverkleinerung bei Sinken der Koordinationszahl[1]) (z. B. sinkt

[1]) V. M. Goldschmidt, Trans. Farad. Soc. **25**, Part 6, 281. 1929.

bei BeO der Abstand $Be-O$ um 19% beim Übergang vom 4-er zu 1-er-Koordination).

Silber in $12n$ ($u=\frac{1}{8}$) hat drei nächste Jod-Nachbarn in einem Abstand von 2·67 Å. Dieser Wert ist um 5% niedriger wie 2·81 Å, während beim Übergang von Diamant- zu Graphitgitter 8% Abstandsverminderung auftritt.

Silber in $12h$ hat vier nächste Jod-Nachbarn in einem Abstand von 2·86 Å, gegenüber 2·81 Å bei der Tieftemperatur-Modifikation.

Silber—Silber-Koordination: Ist eine der $6e$ Lücken mit Silber besetzt, so können alle anderen $6e$ Lücken besetzt sein (Koordinationszahl der möglichen Silberplätze ist 4, der kürzeste Silberabstand ist dann 2·52 Å). Die vier nächsten $12h$ Lücken sind nicht besetzbar (der Abstand wäre dann nämlich nur 1·26 Å), sondern erst die acht zweitnächsten

$$(\tfrac{1}{2}0\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{2}0\tfrac{3}{4};\ \tfrac{\bar{1}}{2}0\tfrac{1}{4};\ \tfrac{\bar{1}}{2}0\tfrac{3}{4};\ 0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{4};\ 0\tfrac{1}{2}\tfrac{3}{4};\ 0\tfrac{\bar{1}}{2}\tfrac{1}{4};\ 0\tfrac{\bar{1}}{2}\tfrac{3}{4})$$

in einem Abstand von 2·86 Å. Bei der $12n$ Umgebung ist zu unterscheiden, ob $6e$ auf einer Kanten- oder Flächenmitte liegt. Im ersten Fall ($00\frac{1}{2}$) sind die vier nächsten $12n$ Lücken nicht besetzbar, sondern erst die acht zweitnächsten

$$(\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{8}\tfrac{1}{8};\ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{8}\tfrac{7}{8};\ \tfrac{\bar{1}}{2}\tfrac{\bar{1}}{8}\tfrac{1}{8};\ \tfrac{\bar{1}}{2}\tfrac{\bar{1}}{8}\tfrac{7}{8};\ \tfrac{\bar{1}}{8}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{8};\ \tfrac{\bar{1}}{8}\tfrac{1}{2}\tfrac{7}{8};\ \tfrac{1}{8}\tfrac{\bar{1}}{2}\tfrac{1}{8};\ \tfrac{1}{8}\tfrac{\bar{1}}{2}\tfrac{7}{8})$$

in einem Abstand von 3·21 Å. Im zweiten Fall ($\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$) haben die vier nächsten ($\frac{1}{2}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{8}\frac{7}{8}$; $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{2}$; $\frac{7}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{2}$) einen Abstand von 2·0 Å.

Es sei nun einer der ($12h$) Plätze ($\frac{1}{2}0\frac{1}{4}$) durch Silber besetzt. Die vier nächsten $12h$ ($\frac{1}{2}\frac{1}{4}0$; $\frac{1}{2}\frac{\bar{1}}{4}0$; $\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}0\frac{1}{2}$) in einem Abstand von 1·78 Å sind nicht besetzbar, sondern erst die zwei zweitnächsten ($\frac{1}{2}0\frac{4}{3}$ und $\frac{1}{2}0\frac{\bar{1}}{4}$) in einem Abstand von 2·52 Å. Auch die zwei nächsten $12n$ ($\frac{1}{2}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{2}\frac{\bar{1}}{8}\frac{1}{8}$) sind nicht besetzbar, sondern erst zwei von den vier zweitnächsten ($\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{2}$ und $\frac{7}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{8}\frac{\bar{1}}{8}\frac{1}{2}$ und $\frac{7}{8}\frac{\bar{1}}{8}\frac{1}{2}$) in einem Abstand von 2·36 Å.

Ist schliesslich ein $12n$ Platz ($\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{2}$) durch Silber besetzt, so sind die zwei nächsten $12n$ Plätze nicht besetzbar, sondern erst die vier zweitnächsten ($\frac{1}{2}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$; $\frac{1}{8}\frac{1}{2}\frac{1}{8}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{8}\frac{7}{8}$; $\frac{1}{8}\frac{1}{2}\frac{7}{8}$) in einem Abstand von 2·67 Å.

Der Umwandlungsvorgang γ- oder β-$AgJ \rightarrow \alpha$-AgJ.

Geometrie: Die bei Zimmertemperatur stabile Modifikation γ-AgJ hat Zinkblendestruktur, deshalb haben Jod und Silber für sich 12-er-Koordination, während die Koordinationszahl Jod-Silber 4 ist. In Fig. 4 sind zwei Zellen von γ-AgJ übereinander dargestellt, und man

ersieht aus ihr, wie eine innenzentrierte Zelle, welche 2 J und 2 Ag enthält, aus diesen Zellen, welche 4 J und 4 Ag enthalten, hergeleitet werden kann. Diese innenzentrierte Zelle hat tetragonale Symmetrie und ein Achsenverhältnis $a : c = \frac{\sqrt{2}}{2} : 1$. Das übliche Bestreben der Temperatur die Koordinationszahl zu verkleinern, tritt bei 145·8° C in Erscheinung: das Achsenverhältnis verändert sich, die Koordinationszahl von Jod wird 8. Man sollte also eine tetragonale Hochtemperatur-Modifikation erwarten. Da aber beim Überschreiten des Umwandlungspunktes das Silbergitter offenbar zerstört wird, „schmilzt", kann das Jod eine symmetrischere Anordnung, eine raumzentrierte kubische Packung einnehmen. Es wäre denkbar, das die tetragonale Zwischenstruktur in einem engen Temperaturgebiet existiert und dass dadurch die von Bloch und Möller[1]) beobachtete Tatsache erklärt wird, das der Umwandlungspunkt bei Erwärmung und Abkühlung etwas verschieden ist. Dabei müsste man annehmen, dass die tetragonale Modifikation sich ebenso wie die β-Modifikation regelmässig nur bei Abkühlung bildet.

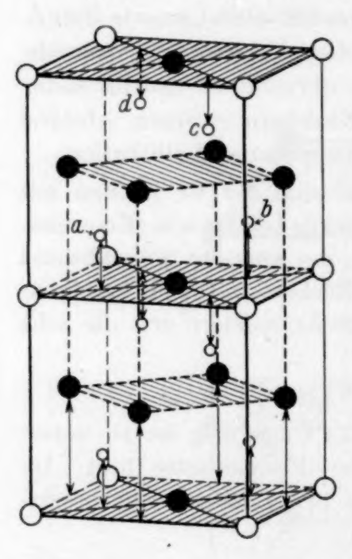


Fig. 4. Zusammenhang zwischen flächenzentrierter (γ-AgJ) und raumzentrierter tetragonaler Zelle.

Dichteveränderung: Wie schon oben erwähnt, ist die Umwandlung von β-AgJ in α-AgJ mit einer Dichtevergrösserung verbunden:

$$\left.\begin{array}{l}\gamma\text{- oder } \beta\text{-}AgJ \rightarrow \alpha\text{-}AgJ \\ d = 5{\cdot}68 \quad d = 6{\cdot}01\end{array}\right\} + \Delta d = 5{\cdot}81\,\%.$$

Aus den Gitterkonstanten

$$\gamma\text{-}AgJ \text{ (4 Moleküle)} = 6{\cdot}49 \text{ Å}$$
$$\alpha\text{-}AgJ \text{ (2 Moleküle)} = 5{\cdot}034 \text{ Å}$$

erhält man als Volumen für eine 2-Molekülzelle.

$$\left.\begin{array}{l}\gamma\text{-}AgJ \text{ (für 2 Moleküle); } V = 136{\cdot}7 \text{ Å}^3 \\ \alpha\text{-}AgJ \text{ (für 2 Moleküle); } V = 127{\cdot}6 \text{ Å}^3\end{array}\right\} - \Delta V = 6{\cdot}68\,\%.$$

[1]) R. Bloch und H. Möller, loc. cit.

Die Abweichung zwischen Dichtezunahme und Volumenabnahme beträgt nur 0·85 % (das entspricht ±0·14 % Fehler in der Gitterkonstanten), obwohl die einzelnen Daten (Dichte und Zellengrösse) unabhängig in verschiedenen Instituten gewonnen wurden.

Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften des *α-AgJ*.

Weil im festen *α-AgJ* das Silber den Kristall wie eine Flüssigkeit erfüllt, muss man erwarten, dass alle Eigenschaften und Vorgänge, die durch Silber allein bedingt sind, ähnlichen Gesetzen wie in Flüssigkeiten folgen. Tatsächlich ist *α-AgJ* seit langem als „fester Elektrolyt" bekannt. Wenn man es zwischen zwei Elektroden bringt, wandert Ag^+ von der Anode durch die Substanz und wird an der Kathode quantitativ abgeschieden, es ist ein 100 %iger Kationenleiter. Da die Ag^+ kein Gitter bilden, können sie sich durch das feste Jodgitter bewegen.

C. Tubandt[1]) hat weiter gezeigt, dass ein elektrisches Feld für die Bewegung von Ag^+ in *α-AgJ* nicht erforderlich ist, sondern eine Selbstdiffusion von Ag^+ stets stattfindet.

Es ist auch leicht verständlich, dass das *α-AgJ* ein weicher plastischer Stoff ist, da das eigentliche Kristallgitter nur aus Teilchen gleicher elektrischer Ladung (J^-) besteht.

Wiewohl sich alle diese Eigenschaften zwanglos aus der Struktur erklären lassen, sind sie zur Strukturbestimmung nicht mit herangezogen worden, wie hiermit noch einmal ausdrücklich betont sei.

Verwandte Verbindungen.

Da in einer raumzentrierten Anionenpackung von Cl^- oder Br^- die verfügbaren Lücken für Ag^+ zu klein sind, sollte man keine *α*-Modifikation von *AgCl* und *AgBr* erwarten, tatsächlich ist auch bei diesen Stoffen kein Umwandlungspunkt zwischen Zimmertemperatur und dem Schmelzpunkt beobachtet worden wie bei *AgJ*.

CuJ kommt wie *AgJ* nach Quercigh[2]) in drei Modifikationen vor und C. Tubandt[3]) hat gezeigt, dass sowohl *β* (402° bis 440° C) als *α* (440° bis 602° C) Kationenleiter sind. *α-AgJ* und *α-CuJ* bilden in allen Verhältnissen Mischkristalle[4]); daher durften beide Stoffe auch

[1]) C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost, Z. anorg. Ch. **177**, 253. 1929. C. Tubandt und H. Reinhold, Z. physikal. Ch. Bodenstein-Festband, 876. 1931. [2]) Quercigh, Atti Linc. **23**, 446, 711, 815. 1914. [3]) C. Tubandt, E. Rindtorff und W. Jost, Z. anorg. Ch. **165**, 195. 1927. [4]) T. Barth und G. Lunde, Z. physikal. Ch. **122**, 293. 1926.

die gleiche Struktur haben, wie man es wegen des Radienverhältnisses erwarten muss.

Ferner ist nach C. TUBANDT[1]) auch *LiJ* mit *α-AgJ* in jedem Verhältnis mischbar, was wegen des kleinen Li^+-Radius erklärlich wäre.

Nach zahlreichen Untersuchungen von C. TUBANDT[2]) und seinen Mitarbeitern, so wie andern, sind auch die Hochtemperatur-Modifikationen von *CuBr*, Cu_2S, Ag_2S, Ag_2Se, Ag_2Te sämtlich reine Kationenleiter. Auf Grund der Ähnlichkeiten der physikalischen Eigenschaften kann man erwarten, dass auch die Strukturen ähnlich sind; selbst bei Stoffen A_2X[3]), weil auch hier genügend Lücken für die doppelte Kationenzahl vorhanden sind.

Gegenüber den anderen Stoffen nimmt *AgJ* eine Sonderstellung ein bezüglich des grossen Temperaturgebietes unterhalb des Schmelzpunktes, in dem seine *α*-Modifikation stabil ist: *α-AgJ* (145·8° bis 555° C); *α-CuJ* (440° bis 602° C); *α-CuBr* (470° bis 488° C).

Das Vorhandensein kleiner Überschusse der negativen Elemente in Ag_2S, *-Se*, *-Te* setzt die Kationenleitfähigkeit stark herab. Diese Tatsache lässt sich unter der Annahme einer *α-AgJ*-Struktur leicht erklären: die Radien von Ag^+ und S^0 sind sehr ähnlich, so dass beide Partikeln in den Lücken der Anionenpackung Platz finden, und die Schwefel den Strom transportierenden Ag^+ den Weg verstopfen.

Die eindeutig bestimmte Struktur von *α-AgJ* liefert also zwanglose Erklärungen der charakteristischen Eigenschaften dieses Stoffes.

Zusammenfassung.

Die Struktur von *α-AgJ* (145·8° bis 555° C) wurde eindeutig bestimmt. Es kristallisiert kubisch mit einer Gitterkonstanten von $a_0 = 5{\cdot}034$ Å und zwei Molekülen in der Zelle.

---

[1]) C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, Z. anorg. Ch. **177**, 268. 1929. [2]) C. TUBANDT, Z. Elektrochem. **39**, 501. 1933. C. TUBANDT und H. REINHOLD, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 22. 1934. C. TUBANDT, H. REINHOLD und A.-L. NEUMAN, Z. Elektrochem. **39**, 227. 1933. [3]) Herr P. RAHLFS arbeitet im gleichen Institute zur Zeit an den Strukturen der Verbindungen Ag_2X des Kupfers und des Silbers. Nach den Ergebnissen von Herrn RAHLFS ist die Hoch-Modifikation von Ag_2S (die ebenfalls ein Kationenleiter ist) sehr nahe verwandt mit der Hoch-Modifikation von *AgJ*; er wird darüber später an anderer Stelle berichten. Auch die Aufnahmen von R. C. EMMONS, C. H. STOCKWELL und R. H. B. JONES (American Mineralogist **11**, 322. 1926) zeigten für die Hoch-Modifikation des Ag_2S kennzeichnenden Linien eines körperzentriert kubischen Gitters.

Die Struktur genügt nicht der strengen Strukturtheorie. Sie besteht aus einer kubisch-raumzentrierten Jodpackung (Abstand *J*–*J* 2·18 Å), in deren 30 grössten Lücken 2 Ag^+ wahllos untergebracht sind. Das Silber verhält sich im Jodgitter wie eine eingelagerte Flüssigkeit. Es gibt drei Koordinationsarten von *Ag*-*J* : 4-er-Koordination mit einem *Ag*-*J*-Abstand von 2·86 Å; 3-er mit einem Abstand von 2·67 Å; 2-er mit einem Abstand von 2·52 Å.

Diese Struktur gestattet eine zwanglose Deutung der markanten Eigenschaften des *α-AgJ* (elektrolytische Leitung und Diffusion des Ag^+).

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. V. M. Goldschmidt meinen herzlichsten Dank für seine wertvollen Ratschläge und sein ständiges Interesse aussprechen. Auch Herrn Privatdozenten Dr. F. Laves schulde ich für viele fördernde Diskussionen grossen Dank. Schliesslich danke ich Herrn Kollegen Dr. Gustav E. R. Schulze für seine Hilfe bei der Abfassung dieser Arbeit.

Göttingen, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.
16. März 1934.

Über refraktometrische Untersuchungen der Lösungen von Salzgemischen und über Ionendeformationen.

Von

G. Spacu und E. Popper.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 2. 34.)

In Übereinstimmung mit unseren früheren Untersuchungen, sowie auch anderer Verfasser, wird bei den starken Elektrolyten eine Änderung der Refraktion mit der Konzentration festgestellt. Mit Hilfe des Prinzips der stetigen Veränderung von Job und den spezifischen Refraktionen, wird die Existenz der Verbindungen höherer Ordnung in wässerigen Lösungen bewiesen. Die erhaltenen Ergebnisse sind mit den Ionendeformationen in Zusammenhang gestellt worden.

Einleitung.

Die durch die Lorentz-Lorenzsche Formel definierte Molekularrefraktion:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}=R\cdot\frac{M}{d}$$

wurde zuerst als eine unveränderliche von der Temperatur und dem Aggregatzustand unabhängige Grösse angesehen. Für Salzlösungen zeigte sich die Molekularrefraktion als die Summe der Ionenrefraktionen; sie sollte wenigstens für mässige Konzentrationen, einen von der Konzentration unabhängigen Wert behalten, wie es auch aus den ausgedehnten Untersuchungen von Heydweiller[1]) hervorgeht.

Die Refraktion der Lösungen von Salzmischungen konnte also, in Abwesenheit jeder chemischen Reaktion zwischen den Mischungsbestandteilen, nach der Mischungsregel vorausberechnet werden. Die Abweichungen von dieser Regel waren nach dieser Auffassung auf stattgefundene chemische Vorgänge zurückzuführen.

Nach einem von Job[2]) aufgestellten Prinzip müssen die Abweichungen von dem Additivitätsgesetz für jede additive Eigenschaft der Lösungen im Falle des Eintretens einer chemischen Reaktion einen gesetzmässigen Gang aufweisen.

Betrachtet man die Lösung einer binären Salzmischung und ordnet die Ergebnisse in ein rechteckiges Darstellungssystem, wo p = prozentuale Zusammensetzung und A = Abweichungen sind, so reihen sich

---

[1]) A. Heydweiller, Ann. Physik (4) **30**, 873. 1909. [2]) P. Job, Ann. Chim. **9**, 113. 1928.

die letzten in eine kontinuierliche Kurve ein, welche ein Maximum aufweist, und zwar bei jener prozentualen Zusammensetzung der Mischung, welche der durch die Reaktion gebildeten Verbindung zukommt.

Wenn man die Dispersionsformel berücksichtigt, so ist R durch die Relation[1])

$$R = \frac{4\pi N p e^2}{3\, m(\omega_0 - \omega^2)}$$

gegeben, in welcher N die AVOGADROsche Zahl, p die Zahl der Dispersionselektronen jedes Teilchens, e und m die elektrische Ladung bzw. die Masse derselben, ω_0 und ω die Eigenfrequenz des Elektrons bzw. des einfallenden Lichtes bedeuten. Daraus ist zu entnehmen, dass in einem starken elektrischen Felde, wo die Elektronenhüllen eine Änderung erleiden, sich die Eigenfrequenzen der Dispersionselektronen und dadurch auch R kontinuierlich mit der Stärke des Feldes ändern. Nun hat man es in der Nähe der Ionen mit beträchtlichen elektrischen Feldern zu tun, welche in dem genannten Sinne wirken können. FAJANS und JOOS[2]) haben ausdrücklich darauf hingewiesen und diese Veränderungen der Elektronenhüllen der Ionen als Ionendeformationen bezeichnet. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung konnten dann FAJANS und seine Mitarbeiter[3]) zeigen, dass sich die Refraktion einer Salzlösung in den meisten Fällen linear mit der Konzentration ändert. Ob die Refraktion mit der Konzentration zu- oder abnimmt, hängt von dem positiven oder negativen Unterschied zwischen der Deformierbarkeit der Wassermoleküle und der deformierbaren Ionen (Anionen) ab.

Wegen dieser Deformationserscheinungen, welche durch die gegenseitigen Wirkungen zwischen Ionen und zwischen Ionen und Lösungsmittel auftreten, dürfen die eventuellen Abweichungen der Refraktion der Lösungen von der Additivitätsregel nicht unbedingt auf das Vorhandensein von chemischen Vorgängen zurückgeführt werden. Man hat vielmehr zwei Deformationsklassen zu unterscheiden, physikalische und chemische Deformationen. Die Frage nach einem Unterscheidungszeichen zwischen den zwei Klassen von Vorgängen haben wir in der vorliegenden Arbeit experimentell zu beantworten versucht.

---

[1]) H. GEIGER und K. SCHEEL, Handbuch der Physik, Bd. 15, 505 (1928).
[2]) K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23**, 1. 1924. [3]) K. FAJANS und Mitarbeiter, Z. Elektrochem. **34**, 1. 1928; **34**, 502. 1928; **34**, 14. 1928. Z. physikal. Ch. (A) **137**, 361. 1928; (B) **1**, 427. 1928; (B) **1**, 456. 1928; (B) **5**, 81. 1929; **144**, 137. 1929; **146**, 309. 1930; **147**, 241. 1930. Naturw. **11**, 165. 1923; **12**, 703. 1924.

Denn es ist ja zu erwarten, dass jede dieser Art von Erscheinungen in einem besonderen Gang der Abweichungen von der Mischungsregel der Lösungen von Salzgemischen ihren Ausdruck finden wird. Tatsächlich hängen diese Abweichungen, wie im folgenden gezeigt wird, von der Zusammensetzung der Mischung nach ganz bestimmten Gesetzen ab, je nachdem sich eine chemische Verbindung bildet oder jede chemische Reaktion ausbleibt. Dadurch sind die Verbindungen für die Salzlösungen bestimmt, unter denen man für die auftretenden Abweichungen der Refraktion von der Additivitätsregel eine chemische Reaktion verantwortlich machen kann, und damit sind auch die Grenzen der Gültigkeit des Jobschen Prinzips[1]) festgestellt.

Begründet auf Ergebnissen von zwei früheren Arbeiten[2]), in welchen wir mit Hilfe der Brechungsindexbestimmungen das Vorhandensein einer Reihe von Verbindungen höherer Ordnung in wässerigen Lösungen bewiesen haben, unternahmen wir in der vorliegenden Arbeit ein prinzipiell ganz analoges Verfahren mit Hilfe der spezifischen Refraktionen.

Alle experimentellen Bestimmungen sind mit der dazu nötigen Sorgfalt und Präzision vorgenommen worden, da diesmal die Abweichungen der spezifischen Refraktionen und nicht die des Brechungsindex massgebend sind.

Als Versuchsmaterial dienten diesmal einige von den von uns mit Hilfe des Brechungsindex schon früher studierten Systemen, und zwar solche, wo keine Verbindungen höherer Ordnung sich bilden, wo nur eine einzige und endlich, wo auch mehrere dieser Verbindungen entstehen.

Arbeitsmethode.

Die Salze ClK, $ClNa$, $ClNH_4$, NO_3K und NO_3Na waren Mercks Garantieschein-Präparate, die ohne jede Reinigung verwendet wurden. Cl_2Mg und Cl_2Cd sind zweimal aus Wasser umkristallisiert worden. Bei allen Lösungen ist der Salzgehalt durch potentiometrische Bestimmungen ermittelt worden, ausser den NO_3K- und NO_3Na-Lösungen, wo gravimetrische Bestimmungen ausgeführt worden sind. Die verdünnten Lösungen sind mit Hilfe von Mikrobüretten aus den konzentrierteren hergestellt und potentiometrisch nachgeprüft worden. Als Lösungsmittel diente Leitfähigkeitswasser.

---

[1]) P. Job, Ann. Chim. (10) **9**, 113. 1928. [2]) G. Spacu und E. Popper, Bl. Soc. Sci. Cluj **7**, 400 bis 520. 1933. Die zweite Mitteilung befindet sich im Druck.

Dichtebestimmungen.

Die Dichten sind mit Hilfe eines Ostwald-Sprengel-Pyknometers von 16 cm³ Inhalt bestimmt worden. Die Temperatur wurde mittelst eines Thermostaten bei 20° C auf ±0·03° C konstant gehalten. Die Zimmertemperatur wurde, soweit möglich, auch auf etwa 20° C gehalten.

Für die Bestimmung der Dichte diente folgende Formel von KOHLRAUSCH:

$$d_4^{20^\circ} = F \cdot \frac{Q - 0{\cdot}0012}{W} + 0{\cdot}0012$$ [1]).

Brechungsindexbestimmung.

Die Brechungsindices sind mit einem Pulfrich-Apparat (Modell Zeiss, Neukonstruktion) ausgeführt worden. Die Temperatur ist verhältnismässig leicht auf 20° C gehalten worden, indem man nach dem Verfahren von W. GEFFCKEN und H. KOHNER [2]) einen Wasserstrom aus dem Thermostaten mit Hilfe einer Pumpe durch den Apparat durchleitete.

In dieser Weise haben wir Messungen ausgeführt, um die Variation der Konzentrationen mit dem Brechungsindex bei folgenden Salzen: ClK, $ClNa$, Cl_2Mg, $ClNH_4$, Cl_2Cd, NO_3K und NO_3Na festzustellen.

Alle Messungen sind für die d-Linie des Heliums vorgenommen worden ($\lambda = 5870$ Å).

Gestützt auf das Prinzip der stetigen Veränderung von JOB haben wir äquimolekulare Mischungen der folgenden Salzpaare: $ClNa + ClK$; $NO_3Na + NO_3K$; $Cl_2Mg + ClK$; $Cl_2Mg + ClNH_4$; $Cl_2Cd + ClK$ refraktometrisch untersucht.

Zu diesem Zwecke wurden die gefundenen Werte der spezifischen Refraktionen der Lösungen von Salzmischungen mit denen nach der Mischungsregel berechneten:

$$R_{sp} = \frac{p_1 R_1 + p_2 R_2}{p_1 + p_2}$$

verglichen.

Die Differenzen $R_{ber} - R_{gef}$, die wir „Abweichungen“ nennen wollen, finden sich in den folgenden Tabellen unter Δ_R bezeichnet; sie sind nachher graphisch dargestellt worden, um dadurch den charakteristischen Gang derselben für die verschiedenen betrachteten Salzpaare ausdrücklich betonen zu können.

---

[1]) ROTH-EISENLOHR, Refraktometrisches Hilfsbuch. S. 68. [2]) W. GEFFCKEN und H. KOHNER, Z. physikal. Ch. (B) 1, 457. 1928.

Ergebnisse.

Die Tabellen der Ergebnisse für die Lösungen der einfachen Salze enthalten in den verschiedenen Spalten:

C_g % = Die Konzentration der Lösung pro 100 g Lösung.
$d_4^{20°}$ = Die Dichte bei 20° C bezogen auf die Luftleere.
$n_{He}^{20°}$ = Der Brechungsindex für Heliumlicht.
R_{sp} = Die spezifische Refraktion.
RM = Die Molekularrefraktion.

Die die Salzgemischlösungen betreffenden Tabellen enthalten ausserdem noch folgende Zusatzspalten:

Kolonne I = Die Volumenverhältnisse, nach der die Mischungen bereitet waren.
„ VI R_{sp} ber. = Die nach der Mischungsregel berechneten spezifischen Refraktionen.
„ VII Δ_R = Die entstandenen Abweichungen.
„ VIII = Den prozentualen Gehalt der Lösung, für jeden Bestandteil der Mischung.

1. Das System *ClNa + ClK*.

Tabelle 1.

Die experimentellen Ergebnisse für *ClK* ($MG = 74{\cdot}56$) in Wasser.

C_g %	$d_4^{20°}$	$n_{He}^{20°}$	R_{sp}	RM
0	0·99823	1·3324865		
24·760	1·16785	1·3668197	0·1509171	11·2534
24·610	1·16673	1·3666130	0·1509390	11·2541
24·250	1·16404	1·3661130	0·1509700	11·2563
16·930	1·11158	1·3558640	0·1509900	11·2578
14·889	1·09720	1·3529790	0·1510100	11·2593
14·850	1·09685	1·3529040	0·1510300	11·2608
7·456	1·04628	1·3426270	0·1516700	11·3085

Tabelle 2.

Die experimentellen Ergebnisse für *ClNa* ($MG = 58{\cdot}46$) in Wasser.

C_g %	$d_4^{20°}$	$n_{He}^{20°}$	R_{sp}	RM
25·838	1·19588	1·378818	0·156955	9·17565
24·850	1·18780	1·377000	0·156962	9·17600
17·571	1·12844	1·363484	0·157438	9·20365
11·682	1·08310	1·352953	0·157910	9·23087

Tabelle 3. Die experimentellen Ergebnisse für die äquimolekulare Mischung von $ClNa$ 24·850% + ClK 24·610%.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
$NaCl + KCl$ cm³	C_g %	$n_{He}^{20°}$	$d_4^{20°}$	R_{sp} exp.	R_{sp} ber.	Δ_R	C'_g %	C''_g %
8 + 12	24·707	1·370754	1·17535	0·153251	0·153866	0·000615	11·773	16·297
9 + 11	24·719	1·371348	1·176775	0·153443	0·154162	0·00072	13·044	15·136
10 + 10	24·731	1·371790	1·17774	0·15365	0·154470	0·00082	14·277	13·943
11 + 9	24·743	1·372301	1·17895	0·153832	0·154754	0·000922	15·474	12·718
12 + 8	24·755	1·373035	1·18030	0·154339	0·155053	0·000714	16·637	11·459
13 + 7	24·767	1·373408	1·18102	0·154593	0·155093	0·00050	17·807	10·166

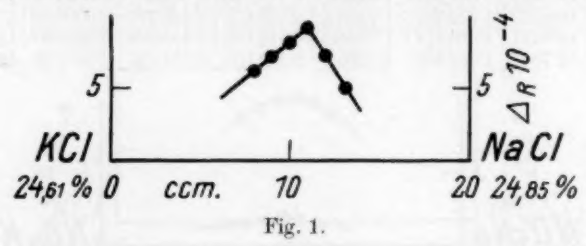


Fig. 1.

Die Abweichungskurve dieser äquimolekularen Mischung besteht aus zwei Geraden, welche sich in einem Punkte schneiden. Für diesen Punkt ist das Mischungsverhältnis 11 cm³ $NaCl$: 9 cm³ KCl. Die Tatsache, dass dieser Punkt sich in der Nachbarschaft des Verhältnisses 1 : 1 befindet, ist vermutlich nur dem fast gleichen Werte der Brechungsexponenten der beiden Bestandteillösungen für die äquimolekularen Verhältnisse zu verdanken.

2. Das System $NO_3K + NO_3Na$.

Tabelle 4. Die experimentellen Ergebnisse für NO_3K ($MG = 101·11$) in Wasser.

C_g %	$d_4^{20°}$	$n_{He}^{20°}$	R_{sp}	RM
21·016	1·13931	1·352443	0·130967	13·2420
19·760	1·13043	1·351313	0·130978	13·2423
15·163	1·09748	1·346781	0·131010	13·2464
10·498	1·06553	1·342317	0·131100	13·2555

Tabelle 5. Die experimentellen Ergebnisse für NO_3Na ($MG = 85·01$) in Wasser.

C_g %	$d_4^{20°}$	$n_{He}^{20°}$	R_{sp}	RM
25·591	1·18678	1·361766	0·131575	11·1852
16·989	1·11879	1·351706	0·131600	11·1873
16·960	1·11858	1·351677	0·131600	11·1873
8·489	1·05643	1·342025	0·131719	11·1974

Tabelle 6.

Die experimentellen Ergebnisse für die äquimolekulare Mischung von NO_3K 19·760% + NO_3Na 16·960%.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
$NO_3K + NO_3Na$ cm³	C_g %	$n_{He}^{20°}$	$d_4^{20°}$	R_{sp} exp.	R_{sp} ber.	Δ_R	C'_g %	C''_g %
8 + 12	18·0879	1·351500	1·12331	0·131259	0·131425	0·000166	8·852	11·009
9 + 11	18·2274	1·351470	1·12388	0·131233	0·131405	0·000172	9·859	10·196
10 + 10	18·3673	1·351462	1·12450	0·131176	0·131380	0·000204	10·847	9·366
11 + 9	18·5073	1·351467	1·12513	0·131175	0·131339	0·000164	11·816	8·518
12 + 8	18·6471	1·351411	1·12563	0·131139	0·131299	0·000160	12·767	7·652
13 + 7	18·7867	1·351380	1·12619	0·131106	0·131256	0·000150	13·699	6·768

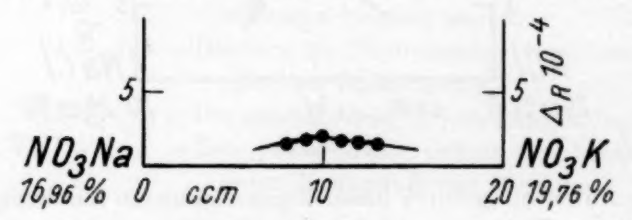


Fig. 2.

Die Abweichungskurve dieser äquimolekularen Mischung besteht auch aus zwei Geraden, welche sich in einem Punkte, für den das Verhältnis 10 cm³ NO_3Na : 10 cm³ NO_3K ist, schneiden.

3. Das System Cl_2Mg + ClK.

Tabelle 7.

Die experimentellen Ergebnisse für Cl_2Mg (MG = 95·24) in Wasser.

C_g %	$d_4^{20°}$	$n_{He}^{20°}$	R_{sp}	RM
31·855	1·296880	1·419878	0·172223	16·4025
31·700	1·295391	1·419484	0·172249	16·4050
27·566	1·251340	1·406842	0·172703	16·4480
23·785	1·212830	1·395728	0·173072	16·4830
19·630	1·172360	1·383957	0·173440	16·5184
19·043	1·166740	1·382365	0·173540	16·5280

Die experimentellen Ergebnisse für ClK in Wasser befinden sich in der Tabelle 1.

Tabelle 8.

Die experimentellen Ergebnisse für die äquimolekulare Mischung von Cl_2Mg 19·630% + ClK 16·930%.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
$Cl_2Mg + ClK$ cm³	C_g %	$n_{He}^{20°}$	$d_4^{20°}$	R_{sp} exp.	R_{sp} ber.	Δ_R	C'_g %	C''_g %
7 + 13	17·9080	1·366057	1·13410	0·1597924	0·1605034	0·000711	7·971	11·624
8 + 12	18·0634	1·367457	1·137428	0·1607220	0·1615220	0·000800	9·019	10·819
9 + 11	18·1599	1·368908	1·140170	0·1621950	0·1630350	0·000840	10·001	9·995
10 + 10	18·3157	1·370276	1·143375	0·1631050	0·1639500	0·000845	10·980	9·163
11 + 9	18·4505	1·371706	1·146470	0·1642200	0·1650300	0·000810	11·937	8·315
12 + 8	18·5906	1·373118	1·149580	0·1652350	0·1659670	0·000732	12·871	7·454

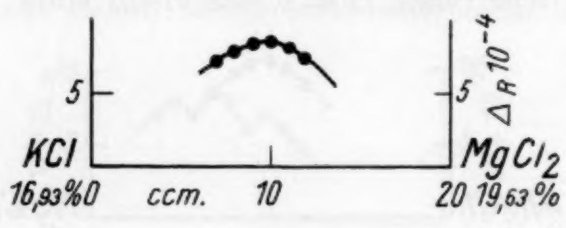


Fig. 3.

Die Abweichungskurve dieser äquimolekularen Mischung, zeigt ein Maximum für das Verhältnis 1 Cl_2Mg : 1 ClK an, entsprechend also der Verbindung $[MgCl_3]K$, d. h. in demselben Verhältnis, in welchem dieselben Bestandteile sich in dem Carnallit befinden.

4. Das System $Cl_2Mg + ClNH_4$.

Tabelle 9.

Die experimentellen Ergebnisse für $ClNH_4$ (MG=53·50) in Wasser.

C_g %	$d_4^{20°}$	$n_{He}^{20°}$	R_{sp}	RM
26·467	1·074492	1·382827	0·2482265	13·2801
21·358	1·060480	1·373041	0·2482900	13·2835
16·362	1·046761	1·363615	0·2483600	13·2873
16·043	1·045880	1·363022	0·2483730	13·2880
10·685	1·030660	1·352886	0·2484000	13·2894

Die experimentellen Ergebnisse für Cl_2Mg in Wasser befinden sich in der Tabelle 7.

Tabelle 10.

Die experimentellen Ergebnisse für die äquimolekulare Mischung von Cl_2Mg 31·855% + $ClNH_4$ 16·362%.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Cl_2Mg + $ClNH_4$ cm³	C_g %	$n_{He}^{20°}$	$d_4^{20°}$	R_{sp} exp.	R_{sp} ber.	Δ_R	C'_g %	C''_g %
8 + 12	23·369	1·387642	1·15134	0·201562	0·202463	0·00090	15·827	10·468
9 + 11	24·161	1·390406	1·16392	0·197832	0·198832	0·00100	17·454	9·677
10 + 10	24·935	1·393439	1·17723	0·194405	0·195485	0·00108	19·017	8·872
11 + 9	25·693	1·396141	1·18943	0·1913874	0·192407	0·00102	20·521	8·053
12 + 8	26·435	1·398918	1·20191	0·188545	0·189535	0·00099	21·968	7·219
13 + 7	27·162	1·401654	1·21423	0·185932	0·186772	0·00084	24·464	6·372

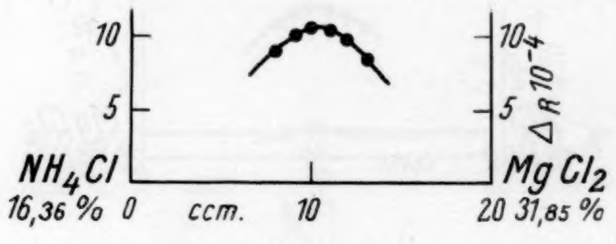


Fig. 4.

Die Abweichungskurve dieser äquimolekularen Mischung zeigt ein Maximum für das Verhältnis 1 Cl_2Mg : 1 $ClNH_4$. Die Verbindung, welche man für dieses molekulare Verhältnis feststellt, ist also analog der Kaliumverbindung (Carnallit) und zwar: $[MgCl_3]NH_4$.

5. Das System Cl_2Cd + ClK.

Tabelle 11.

Die experimentellen Ergebnisse für Cl_2Cd ($MG = 183·3$) in Wasser.

C_g %	$d_4^{20°}$	$n_{He}^{20°}$	R_{sp}	RM
49·797	1·67179	1·442730	0·1108352	20·3161
36·750	1·43030	1·404044	0·1111700	20·3775
36·664	1·42874	1·403790	0·1111970	20·3824
27·486	1·293414	1·381758	0·1113800	20·4150
18·333	1·179845	1·363114	0·1116160	20·4592

Die experimentellen Ergebnisse für ClK in Wasser, befinden sich in der Tabelle 1.

Tabelle 12. Die experimentellen Ergebnisse für die äquimolekulare Mischung von Cl_2Cd 36·750% + ClK 14·850%.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
$Cl_2Cd + ClK$ cm³	C_g %	$n_{He}^{20°}$	$d_4^{20°}$	R_{sp} exp.	R_{sp} ber.	Δ_R	C_g' %	C_g'' %
12 + 8	29·34	1·38336	1·29739	0·117755	0·1182622	0·000507	25·61	6·64
11 + 9	28·31	1·380752	1·28074	0·118903	0·1195340	0·000631	23·95	7·39
10 + 10	27·25	1·378150	1·264044	0·120190	0·1209100	0·000720	22·23	8·14
9 + 11	26·16	1·375516	1·246852	0·1218453	0·1224653	0·000620	20·44	8·87
8 + 12	25·04	1·372985	1·230526	0·123355	0·1241683	0·000813	18·57	9·58
7 + 13	23·88	1·370367	1·213630	0·1252474	0·1261094	0·000862	16·61	10·28
6 + 14	22·70	1·367802	1·196640	0·1275549	0·1282749	0·000720	14·56	10·97
5 + 15	21·48	1·365221	1·179922	0·1299400	0·1307500	0·000810	12·42	11·65
4 + 16	20·24	1·362690	1·163080	0·1328990	0·1336190	0·000720	10·18	12·31

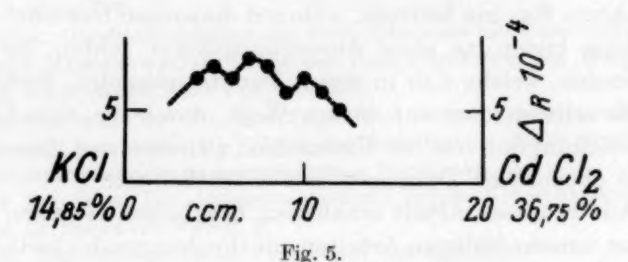


Fig. 5.

Eine mehr als 3-molar konzentrierte Gemischlösung konnten wir nicht darstellen wegen einer Kaliumchloridausscheidung. Die Abweichungskurve der äquimolekularen Mischung (2 m) zeigt drei Maxima an und zwar für folgende Verhältnisse: 1 Cl_2Cd : 1 ClK, 1 Cl_2Cd : 2 ClK, 1 Cl_2Cd : 3 ClK, welche also folgenden Verbindungen entsprechen:

$$[CdCl_3]K,\ [CdCl_4]K_2,\ [CdCl_5]K_3.$$

Zusammenfassung.

1. In Übereinstimmung mit den Messungen anderer Verfasser[1]), wird bei allen untersuchten Lösungen von Salzen eine mehr oder minder starke, sehr angenähert lineare Änderung der Refraktion mit der Konzentration festgestellt.

2. Gestützt auf das Prinzip der stetigen Veränderung (JOB), wird das Vorhandensein der Verbindungen höherer Ordnung in wässerigen Lösungen auch mit Hilfe der spezifischen Refraktion, bewiesen.

---

1) K. FAJANS und W. GEFFCKEN, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 81. 1929. F. SCHÜTT, Z. physikal. Ch. **5**, 349. 1890.

3. Die Abweichungskurven der Salzgemischlösungen, die keine Verbindung höherer Ordnung bilden, ist ganz verschieden von den Kurven solcher Lösungen, welche eine derartige Verbindung enthalten. Im ersten Falle müssen die Abweichungen sicher nur der Ionendeformation zugeschrieben werden. Wie man leicht aus den Tabellen und graphischen Darstellungen ersehen kann, sind diese Abweichungen für das System $ClK + ClNa$ grösser als für diejenigen des Systems $NO_3Na + NO_3K$. Das zeigt, dass die Chloroionen stärker als die NO_3-Ionen deformieren, was auch mit den Äusserungen von FAJANS ganz übereinstimmt.

4. Die Abweichungskurve von Salzmischungen, die Verbindungen höherer Ordnung bilden, sind kompliziertere Funktionen, welche ein oder mehrere Maxima besitzen, während diejenigen Systeme, die keine Verbindung bilden, zu einer Abweichungskurve führen, die nur aus zwei Geraden, welche sich in einem Punkte schneiden, besteht.

5. Es scheint, dass auf diesem Wege, durch die Verschiedenheit der Abweichungskurven, ein Unterschied zwischen den physikalischen und rein chemischen Deformationen ersichtlich ist.

6. Alle in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse, stimmen sehr gut mit denen unserer früheren Arbeiten auf Brechungsindexbestimmungen begründeten, überein.

Cluj (Rumänien), Anorganisch- und Analytisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Autorenregister von Band 25.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.